Umsetzungen von Metall(oxid)chloriden des Niobs und Tantals mit NaN_3 und Me_3SiN_3 in Gegenwart von 2,2'Bipyridin und Triphenylamin. Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Klaus Haug
aus Ingelfingen-Diebach

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546514_0013

Umsetzungen von Metall(oxid)chloriden des Niobs und Tantals mit NaN_3 und Me_3SiN_3 in Gegenwart von 2,2'Bipyridin und Triphenylamin. Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Klaus Haug
aus Ingelfingen-Diebach

1985

Tag der mündlichen Prüfung:	15. November 1985
Dekan:	Professor Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Professor Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter:	Professor Dr. I.-P. Lorenz

REFO-DRUCK HANS VOGLER TÜBINGEN

M e i n e n E l t e r n

und

E l i s a b e t h

Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen in der Zeit von März 1982 bis Oktober 1985 angefertigt.

Herrn Professor Dr.

Joachim Strähle

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für seine wertvollen Anregungen und seine ständige Diskussionsbereitschaft sehr herzlich danken.

Allen ehemaligen und derzeitigen Kollegen, die mir während der Anfertigung dieser Arbeit in irgendeiner Weise halfen, möchte ich sehr herzlich danken.

Frau R. Hüpper danke ich für die Röntgenaufnahmen, Herrn G. Farag für die Aufnahmen der FIR-Spektren, sowie Herrn H. J. Wurmstich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Verwendete Abkürzungen

bpy	2,2'Bipyridin
Bu^t	t-Butyl
Et	Ethyl
FIR	Fernes Infrarot
fl.	flüssig
g.	gasförmig
IR	Infrarot
NMe_2	Dimethylamid
np	Neopentyl
NPh	Phenylnitren
NPh_3	Triphenylamin
Ph	Phenyl
PPh_3	Triphenylphosphin
THF	Tetrahydrofuran

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
2.	ALLGEMEINER TEIL	4
2.1	Methoxynitrenkomplexe des Tantals	4
2.1.1	Synthese und Eigenschaften von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$	6
2.1.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$	7
2.1.3	Kristalldaten und Strukturbestimmung	10
2.1.4	Diskussion der Struktur von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$	13
2.1.5	Verbindungen von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ mit $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$	16
2.1.5.1	IR- und FIR-spektroskopische Untersuchungen	17
2.1.5.2	Guinieraufnahmen von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ und $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$	22
2.1.5.3	Das Reaktionsverhalten von NH_2OCH_3, $TaCl_5$ und bpy	23
2.2	Umsetzungen von Metall(oxid)chloriden des Niobs und Tantals mit NaN_3 und $MeSiN_3$ in Gegenwart tertiärer Stickstoffbasen	26
2.2.1	Nioboxidazide als Ausgangsverbindungen für Staudinger-Reaktionen mit Aminen	27
2.2.1.1	Umsetzungen von $NbOCl_3 \cdot 2{,}2'bpy$ mit NaN_3 in in Gegenwart von $NaSO_3Ph$	28
2.2.1.2	Umsetzungen von $NbOCl_3$ mit NaN_3 und Triphenylamin in Gegenwart von $NaSO_3Ph$	30
2.2.1.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zum Austausch von Chlorid- gegen Azidionen beim $NbOCl_3 \cdot bpy$	31

2.2.1.3.1 Strukturvorschlag für $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ 32
2.2.1.3.2 Polymere Nb-O-Nb-Brücken im $(NPh_3)NbOCl_2N_3$. 35
2.2.2 "Staudinger-Reaktionen" zwischen Tantaltetrachloridaziden und Triphenylamin 36
2.2.2.1 Umsetzungen von $TaCl_4N_3$ mit NPh_3 zu "$TaCl_4N_3NPh_3$" 39
2.2.2.2 Umsetzung von $TaCl_5$ mit Triphenylamin und Trimethylsilylazid in Methylenchlorid - Bildung von $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ 40
2.2.2.3 Erhitzen von $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ im Hochvakuum. Bildung von $Cl_3(NPh_3)Ta{\equiv}N\text{-}NPh_3$ (?) 43
2.2.2.4 Umsetzungen von $TaCl_5$ mit NPh_3 und Trimethylsilylazid in Toluol - Bildung von $TaCl_4 \cdot 0{,}6\ NPh_3 \triangleq Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$ 43
2.2.2.4.1 Strukturvorschlag für $TaCl_4 \cdot 0{,}6\ NPh_3$ 46
2.2.2.4.2 GUINIER - Pulveraufnahme von "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$" 46
2.2.2.5 Umsetzung von $TaCl_5$ mit Triphenylamin und Me_3SiN_3 in n-Heptan - Bildung von "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$" 47
2.2.2.6 Umsetzungen von $TaCl_5$ mit 2,2'Bipyridin und Trimethylsilylazid - Bildung von $TaCl_4N_3 \cdot bpy$ 51
2.2.2.7 Bildet Triphenylamin mit Tantaltetrachloridazid ein $TaCl_4N_3NPh_3$-Staudinger-Addukt? . . 52
3. EXPERIMENTELLER TEIL 57
3.1 Allgemeines 57
3.2 Ausgangsverbindungen 57
3.3 Darstellungsmethoden 60
3.3.1 $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ 60
3.3.1.1 Darstellung mit NH_2OCH_3 61

3.3.1.2 Darstellung mit $(Me_3Si)_2NOCH_3$ 62

3.3.2 $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ 63

3.3.3 $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ 64

3.3.4 $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ 64

3.3.5 $NbOCl_2N_3 \cdot NPh_3$ 65

3.3.6 "$TaCl_4N_3NPh_3$" 66

3.3.7 $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ 66

3.3.8 $Cl_3(NPh_3)Ta{\equiv}N\text{-}NPh_3$ (?) 67

3.3.9 "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$" 67

3.3.10 "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$" 68

3.3.11 $TaCl_4N_3 \cdot bpy$ 69

3.3.12 Versuchte Darstellung von Li_2NOCH_3 69

3.4 Analysenmethoden 70

3.5 Physikalisch-chemische Untersuchungen . . . 70

3.6 Massenspektren 71

3.7 Röntgenaufnahmen 71

3.7.1 GUINIER-Aufnahmen 71

3.7.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen 71

3.7.3 Guinier-Röntgendiagramme 71

3.8 Verwendete Rechenprogramme 79

3.9 $F_o - F_c$ - Tabelle 81

4. ZUSAMMENFASSUNG 82

LITERATURVERZEICHNIS 87

1. EINLEITUNG

Nitrenkomplexe der Übergangsmetalle sind seit längerer Zeit bekannt. In kürzlich erschienenen Übersichtsartikeln [1,2] werden sie zusammenfassend diskutiert. Die überwiegende Mehrzahl der Nitrenkomplexe weist eine lineare M≡N-R-Gruppierung (A) mit einer Metall-Stickstoff-Dreifachbindung auf. Diese ausgeprägte Fähigkeit zur Ausbildung von π-Bindungen zum Übergangsmetall wird in gleicher Weise nur noch beim Carbin-, Oxo- und Nitridoliganden angetroffen.

A

B

C

D

E

F

Gewinkelte Nitrenliganden sind zu erwarten, wenn die 18-Elektronenregel die Zahl der möglichen π-Bindungen einschränkt. Im $Mo(NPh)_2[S_2CNEt_2]_2$ würden die Liganden 20 Elektronen zur Verfügung stellen. Daher ist eine NPh-Einheit nur mit vier Elektronen ans Zentralatom gebunden. Neben einer nahezu linearen Mo≡N-R-Gruppe (sp) tritt auch eine stark gewinkelte mit 139,4° (sp^2) und einem langen Mo=N-Abstand auf [3]. Alle Übergangsmetall-Alkylnitrenkomplexe der Gruppe IVb sind zweifach

verbrückt (C), da ein hypothetischer $Ti(NMe_2)_2(NR)$-Komplex mit endständigem Nitrenliganden koordinativ ungesättigt wäre [4]. Der Nitrenligand im $Fe_3(NSiMe_3)(CO)_{10}$ wirkt dreifach verbrückend (D). Dabei liegt das Eisen in niederer Oxidationsstufe vor [5]. Der Übergang vom Nitren- zum Nitridoliganden (E u. F) findet statt, wenn man den Rest R durch ein Metallatom M ersetzt. Wie die Bestimmung der Röntgenstruktur der Komplexe $(NH_4)_3Nb_2NBr_{10}$ und $(NH_4)_3TaNI_{10}$ durch M. Hörner [6] ergab, liegen dort symmetrische Nitridobrücken (E) vor, während im $MoNCl_3$ [2] und $ReNCl_4$ [2] asymmetrische Brücken (F) gefunden werden.

Nitrenkomplexe können durch Zersetzung von Metallazidokomplexen durch Umsetzung von Metallverbindungen mit einem Organylazid [7] erhalten werden. Daneben gibt es zahlreiche weitere Darstellungsmethoden [1]. Zur Darstellung von Tantalnitrenkomplexen ist die Aminolysereaktion mit Lithiumamiden und primären Aminen von allgemeiner Bedeutung [8]. Die direkte Deprotonierung eines Amins durch Metallhalogenide unter Einführung eines Nitrenliganden gelingt ebenfalls, wie die in dieser Arbeit beschriebene Darstellung und Strukturanalyse des Methoxynitrenkomplexes $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ zeigt. Dieser Komplex ist von Bedeutung, da bisher nur wenige Verbindungen mit einer Ta-N-Dreifachbindung bekannt sind und zuvor noch keine Methoxynitrenkomplexe erhalten wurden.

Die Darstellung von Phosphoraniminkomplexen $[Cl_4M{=}N{=}PPh_3]_2$ M = Nb, Ta [9] verläuft über eine MN_3PPh_3 - Zwischenstufe. Analoge Umsetzungen mit Triphenylamin wurden untersucht, da angenommen wurde, daß dabei ein stabiles "$Cl_4TaN_3NPh_3$-Stau-

dinger-Addukt" [10] entsteht. Zunächst war beabsichtigt, für die Reaktion mit Triphenylamin geeignete Ausgangsverbindungen zu synthetisieren (s. 2.1 $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$) bzw $Cl_4TaN_3NPh_3$ kristallin zu erhalten. In diesem Zusammenhang interessierte auch die unbekannte Molekülstruktur der äußerst schwachen Triphenylaminbase.

2. ALLGEMEINER TEIL

2.1 Methoxynitrenkomplexe des Tantals.

Nitrenkomplexe des Tantals erhielten im Jahre 1962 erstmalig D.C. Bradley und I.M. Thomas bei der thermischen Zersetzung von Pentakis(dialkylamiden) [11]. Der Zerfall verläuft über NR_2-Radikale (I).

I. $Ta(NR_2)_5 \longrightarrow Ta(NR_2)_4 + NR_2 \longrightarrow RN{\equiv}Ta(NR_2)_3 + HNR_2 + Alken$

Durch Aminolysereaktion von $TaCl_5$ mit Lithiumdimethylamid und t-Butylamin (II) oder Monolithium-t-Butylamin (III) gelang es W.A. Nugent und R.C. Harlow [8] $(NMe_2)_3Ta{\equiv}NBu^t$ zu erhalten.

II. $Ta(NMe_2)_5 + Bu^tNH_2 \longrightarrow 2\ Me_2NH + (NMe_2)_3Ta{\equiv}N\text{-}Bu^t$

III. $TaCl_5 + 4\ LiNMe_2 + LiNHBu^t \longrightarrow (Me_2N)_3Ta{\equiv}N\text{-}Bu^t + 5\ LiCl + HNMe_2$

Einige Organonitrenkomplexe sind durch Umsetzungen mit Nitrilen zugänglich: Tris(neopentyl)neopentylidentanal reagiert mit Acetonitril und Benzonitril zu Alkenylnitrenen [12].

IV. $(np)_3Ta{=}CHCMe_3 + R\text{-}CN \longrightarrow (np)_3Ta{\equiv}N\text{-}\overset{R}{\underset{|}{C}}{=}CHMe_3$

Ein binuclearer Komplex mit einem 1,2 Dimethyl-1,2 Dinitrenethen-Brückenliganden entsteht durch Reaktion von Tantaltetrachlorid mit Acetonitril in Tetrahydrofuran [13] (V).

V. $TaCl_4 + 2\ CH_3CN \xrightarrow{THF} [TaCl_3(THF)_2]_2(\equiv NC(Me)=C(Me)N\equiv)$

Der bislang unbekannte Methoxynitren-Ligand leitet sich vom O-Methylhydroxylamin [14] ab. Bei der Suche nach Verbindungen, die formal CH_3ON^{2-} enthalten, wurden auch I_2NOCH_3 [unbekannt], und Li_2NOCH_3 [unbekannt], $CH_3ON[SO_3K]_2$ [15], $(CH_3)_2C=NOCH_3$ [16] und $[Si(CH_3)_3]_2NOCH_3$ [17] in Betracht gezogen. Dabei erwiesen sich nur NH_2OCH_3 und $(Me_3Si)_2NOCH_3$ als geeignete Edukte.

NH_2OCH_3 verhält sich in mancher Hinsicht nicht wie ein primäres Amin: Phenylmagnesiumbromid reagiert nicht mit den Wasserstoffatomen des NH_2OCH_3, sondern unter Substitution der Methoxygruppe durch $C_6H_5^-$ (VI):

VI. $NH_2OCH_3 + C_6H_5MgBr \longrightarrow C_6H_5NH_2 + CH_3OMgBr$ [18]

Mit Butyllithium nimmt die Reaktion einen ähnlichen Verlauf (VII). Es entsteht nicht wie erwartet Li_2NOCH_3, sondern Butylamin und Lithiummethylat [s. 3.1.12].

VII. $NH_2OCH_3 + 2\ BuLi \rightarrow C_4H_9NH_2 + LiOCH_3$

$NH_2OCH_3 + 2\ BuLi \not\rightarrow Li_2NOCH_3 + 2\ C_4H_{10}\uparrow$

Aufgrund der hohen Affinität des Stickstoffs zum Tantal(V) gelingt die Deprotonierung des NH_2OCH_3 durch Reaktion mit $TaCl_5$ unter Einführung des Methoxynitrenliganden.

2.1.1 Synthese und Eigenschaften von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$.

In einem U-förmigen Reaktionsgefäß, dessen Schenkel durch eine Fritte getrennt sind, werden Lösungen von $TaCl_5$ bzw. CH_3ONH_2 und 2,2'Bipyridin eingefüllt; die Umsetzung erfolgt diffusionskontrolliert. NH_2OCH_3 muß dabei im Überschuß zugegeben werden, da es als Base das freigesetzte HCl bindet:

$$TaCl_5 + 2{,}2'bpy + 3\ NH_2OCH_3 \longrightarrow Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 + 2\ CH_3ONH_2{\cdot}HCl$$

Die Kristallisation von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ erfolgt nur, wenn zuvor das überschüssige bpy bei - 25°C zur Kristallisation gebracht wird. Der Nitrenkomplex bleibt dabei in Lösung. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur löst sich die Base wieder auf. Gleichzeitig bilden sich rautenförmige, rote Kristalle von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$. Für die Synthese einer größeren Menge an Einkristallen geht man besser von $[Si(CH_3)_3]_2NOCH_3$ [17] aus, da sich $(CH_3)_3SiCl$ wesentlich besser abtrennen läßt:

$$TaCl_5 + 2{,}2'bpy + [Si(CH_3)_3]_2NOCH_3 \longrightarrow Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 + 2\ (CH_3)_3SiCl$$

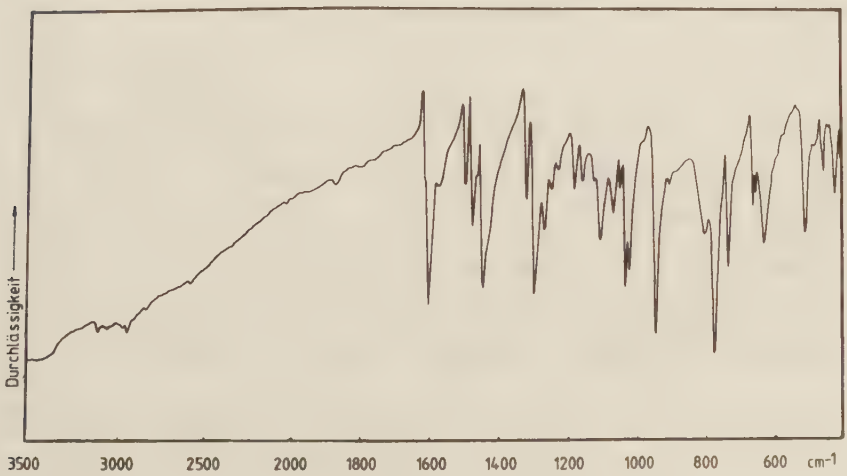
Kristallines $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ hydrolysiert an Luft nur langsam. Dies überrascht, da die Empfindlichkeit des Nitrenstickstoffs gegen hydrolytische Einflüsse in der Reihenfolge Os < Re < W < Ta stark zunimmt. Einige Osmiumnitrenkomplexe können sogar aus wässrigem Milieu erhalten werden [19]. Sie weisen stark elektrophile Eigenschaften auf und sind in der Lage, Olefine stereospezifisch unter vincinaler Oxyaminierung

zu addieren [19]. Verwandte d°-Übergangsmetallnitrenkomplexe der Gruppen IV, V, VI und VIIb zeigen keine analoge Reaktivität [20]. Durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs liegt der positive Pol der N-O-Bindung eindeutig beim Nitrenstickstoff. Dies erklärt den erschwerten Angriff von Wasserstoffionen am Methoxynitrenliganden und die dadurch bedingte Hydrolysestabilität. Beim Versuch, den Komplex zu sublimieren, zersetzt er sich unter Abspaltung von 2,2'Bipyridin.

2.1.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen am $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$.

Das IR-Spektrum von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ im Bereich von 400 - 3000 cm^{-1} ist in Abb. 1 dargestellt.

Abb. 1: Infrarotspektrum von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ in KBr.



Bei 950 cm^{-1} beobachtet man die Ta-N-Valenzschwingung als starke Absorption. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, beeinflussen Substituenten die Lage der N-O-Valenzschwingung von Hydroxylaminderivaten.

Tab. 1: Lage der N-O-Valenzschwingung bei Hydroxylaminderivaten.

Verbindung	Lit.	ν(N-O)	[cm^{-1}]	Int
$(CH_3)_3SiON[Si(CH_3)_3]_2$	[21]	IR fl.	983	m
$(CH_3)_3SiONHSi(CH_3)_3$	[21]	IR fl.	974	sst
$Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$	diese Arbeit	IR f.	910	ssw
$(CH_3)_3SiONH_2$	[21]	IR fl.	909	sst
NH_2OH	[22]	IR g.	895	m
$CH_3ON[Si(CH_3)_3]_2$	[21]	IR fl.	884	sst
CH_3NHOCH_3	[23]	IR fl.	859	st
CH_3NHOH	[23]	IR fl.	859	st
CH_3ONH_2	[21]	IR fl.	846	st

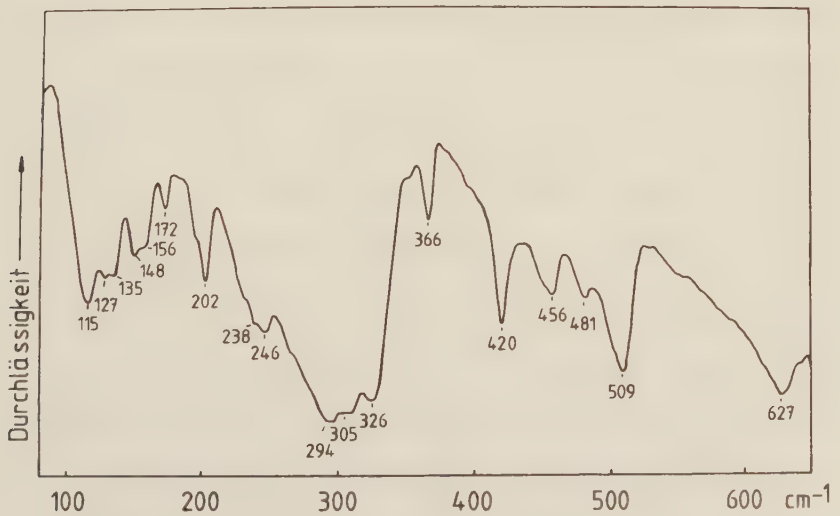
Vermutlich ist die N-O-Valenzschwingung von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ (1a) einer sehr schwachen Absorption bei 910 cm^{-1} zuzuordnen. Eine von H. Bürger u.a. [21] durchgeführte Normalkoordinatenanalyse von NH_2OCH_3 zeigt, daß die NOC-Deformationsschwingung von 1a einer Bande bei 456 cm^{-1} zuzuordnen ist. Zum Vergleich sind einige Hydroxylaminderivate in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: NOC-Deformationsschwingungen einiger O-Methylhydroxylaminderivate [21].

Verbindung	NH_2OCH_3	1a	CH_3NHOCH_3	$CH_3NSi(CH_3)_3OCH_3$
δ(NOC)	450 m	456 m	475 -	466 m

Die TaNO-Deformationsschwingung kann einer Bande bei 366 cm^{-1} zugeordnet werden, da hier weder Ta-Cl, noch bpy-Schwingungen auftreten. Im FIR-Spektrum, das in Abb. 2 wiedergegeben ist erscheinen sehr starke Schwingungen bei 294, 305 und 326 cm^{-1}, die den Ta-Cl-Valenzschwingungen zuzuordnen sind.

Abb. 2: FIR-Spektrum von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ im Bereich von 100 - 650 cm^{-1}.



Da die Ta-Cl-Deformationsschwingungen im Bereich der bpy-Banden liegen, ist eine sichere Zuordnung nicht möglich. In Tab.7 werden sämtliche Schwingungen im Bereich von 100 bis 600 cm^{-1} erfaßt.

2.1.3 Kristalldaten und Strukturbestimmung.

$Cl_3(bpy)\equiv TaNOCH_3$ bildet rautenförmige Kristalle, von denen einer mit den ungefähren Abmeßungen 0,2x0,2x0,1 mm für alle röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Diese erfolgten bei -80°C, um eine Zersetzung der Verbindung im Röntgenstrahl zu vermeiden. Die Gitterkonstanten (Tab. 3) wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS [24] anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Zur Registrierung der Reflexintensitäten wurde der Kristall im Beugungswinkelbereich von Θ = 3 bis 25° mit monochromatischer MoK_α-Strahlung und ω/Θ - scan vermessen. Nach Durchführung einer empirischen Absorptionskorrektur [25] und Mittelung verblieben 1882 unabhängige Intensitätswerte mit $I > 3\sigma(I)$, die der weiteren Rechnung [26] zugrundegelegt wurden. Die Lage der Ta- und Cl-Atome ergab sich aus einer Pattersonsynthese, die auch eine Entscheidung zwischen den möglichen Raumgruppen Cc und C2/c zugunsten der zentrosymmetrischen erlaubte. In einer Differenzfouriersynthese konnten anschliessend die Leichtatome aufgefunden werden. Eine Verfeinerung des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren ergab bereits einen R-Wert von 0,039. Dieser verbesserte sich nach der Einführung anisotroper Temperaturfaktoren auf 0,029.

Die Berücksichtigung der berechneten H-Positionen des Bipyridinliganden bei der Strukturfaktorrechnung führte schließlich auf den endgüldigen Wert von R = 0,028. In Tabelle 4 sind die Orts- und Temperaturparameter angegeben*).

Tabelle 3: Kristalldaten von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$

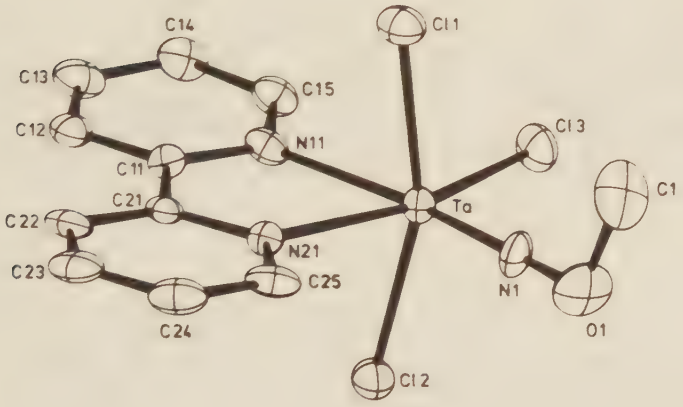
Molekülformel	$Cl_3(C_{10}H_8N_2)Ta{\equiv}NOCH_3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 1588,5 ± 0,3 pm
	b= 1515,9 ± 0,3 pm
	c = 1414,2 ± 0,3 pm
	ß = 122,78 ± 0,03°
Formeleinheiten	Z = 8
Dichte	ρ_x = 1,133 $g \cdot cm^{-3}$

*)Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD - 51576, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4 : Lageparameter und äquivalente, isotrope Temperaturparameter der Atome in $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$. Die Temperaturparameter B_{eq} [pm·10^4] entsprechen dem Ansatz $B_{eq} = 4/3(a^{*2}B_{11} + \ldots + a^*c^*\cos\beta B_{13})$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ta	0,24569(2)	-0,02523(2)	0,12075(3)	1,5
Cl(1)	0,1362(1)	0,0140(2)	-0,0737(2)	2,4
Cl(2)	0,3542(1)	-0,0149(2)	0,3221(2)	2,2
Cl(3)	0,1251(1)	-0,1149(2)	0,1264(2)	2,5
O(1)	0,3678(4)	-0,1602(5)	0,0789(5)	3,5
N(1)	0,3135(5)	-0,1051(5)	0,1004(6)	2,4
N(11)	0,1746(4)	0,0981(5)	0,1441(5)	1,8
N(21)	0,3310(4)	0,0926(4)	0,1235(5)	1,4
C(1)	0,3154(8)	-0,1772(8)	-0,0427(7)	3,9
C(11)	0,2162(5)	0,1763(6)	0,1507(6)	1,7
C(12)	0,1797(6)	0,2538(6)	0,1649(7)	2,1
C(13)	0,0954(6)	0,2518(7)	0,1713(7)	2,7
C(14)	0,0500(6)	0,1722(7)	0,1601(6)	2,5
C(15)	0,0925(5)	0,0962(6)	0,1496(6)	2,2
C(21)	0,3019(5)	0,1748(5)	0,1360(6)	1,5
C(22)	0,3500(6)	0,2488(6)	0,1320(6)	2,1
C(23)	0,4267(6)	0,2404(6)	0,1141(7)	2,6
C(24)	0,4559(6)	0,1585(7)	0,1030(7)	2,7
C(25)	0,4072(5)	0,0850(6)	0,1065(6)	2,1

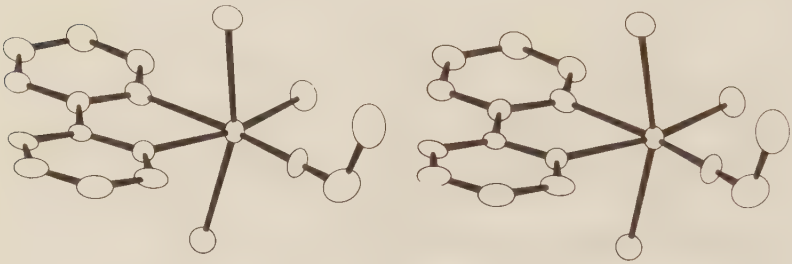
Abb. 3 : Die Struktur des Komplexes $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$.



2.1.4 Diskussion der Struktur von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$.

Die Kristallstruktur von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ ist aus einkernigen Komplexen aufgebaut, in denen das zentrale Tantalatom eine verzerrt oktaedrische Koordination aufweist (Abb. 3). In trans-Stellung zum Methoxynitrenliganden befindet sich ein N-Atom des Bipyridinmoleküls. Die Cl-Atome nehmen äquatoriale Positionen in cis-Stellung zur Ta-N-π-Bindung ein.
Die Ta≡N-O-Gruppierung ist mit 174,0° fast linear, so daß eine sp-Hybridisierung des N-Atoms angenommen werden kann. Der Abstand Ta-N = 174,4 pm entspricht einer Ta-N-Dreifachbindung, wie sie auch im $[(CH_3)_2N]_3Ta{\equiv}N\text{-}C(CH_3)_3$ [8] mit 177 pm und im $Cl_3(THF)_2Ta{\equiv}N\text{-}C(CH_3){=}C(CH_3)\text{-}N{\equiv}Ta(THF)_2Cl_3$ [13] mit

Abb. 4 : Stereoskopische Darstellung von $Cl_3(bpy)Ta\ NOCH_3$.



175 pm gefunden wird. Im $Ta_2NBr_{10}^{3-}$ [27] und $Ta_2NI_{10}^{3-}$ [6] liegen in der symmetrischen Nitridobrücke Ta=N=Ta Doppelbindungen vor. Sie sind mit 184,9 bzw. 184,7 pm entsprechend länger. Im Vergleich zum Erwartungswert für eine kovalente N-O-Einfachbindung von 148 pm, ist der gefundene Abstand N1-O1 = 134,8 pm kürzer, da durch die sp-Hybridisierung des N-Atoms ein erhöhter s-Charakter der Bindung vorliegt. Der Bindungswinkel N1-O1-C1 = 110,2° weist auf eine sp^3-Hybridisierung des O-Atoms der Methoxygruppe hin.

Der Methoxynitrenligand bewirkt aufgrund der Ta-N-Dreifachbindung einen merklichen trans-Effekt. Die stereoskopische Darstellung der Abb. 4 verdeutlicht dies. Demgemäß ist auch der Abstand zum trans-ständigen N-Atom des Bipyridinliganden mit Ta-N11 = 229,9 pm deutlich länger als die entsprechende Bindung in cis-Stellung (Ta-N21 = 222,9 pm) (Tab.5). Beide Ta-N-Abstände entsprechen koordinativen Einfachbindungen, die naturgemäß gegenüber der Summe der Kovalenzradien von

Tab. 5 : Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [Grad] im $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$. Standardabweichungen in Klammer.

Ta - N1	174,4(3)	N1 - O1	134,8(4)
Ta - Cl1	240,0(1)	O1 - C1	147,3(5)
Ta - Cl2	240,6(1)		
Ta - Cl3	238,5(1)		
Ta - N11	229,9(3)		
Ta - N21	222,9(3)		

Winkel in Grad

N1-Ta-Cl1	96,4(1)	Ta-N1-O1	174,0(1)
N1-Ta-Cl2	97,5(1)	Ta-O1-C1	110,2(3)
N1-Ta-Cl3	100,9(1)		
N1-Ta-N21	97,8(1)		
Cl1-Ta-Cl3	94,7(1)		
Cl1-Ta-N11	81,7(1)		
Cl1-Ta-N21	83,0(1)		
Cl2-Ta-Cl3	94,1(1)		
Cl2-Ta-N11	82,5(1)		
Cl2-Ta-N21	83,6(1)		
Cl3-Ta-N11	89,6(1)		
N11-Ta-N21	71,7(1)		

2.1.5 Verbindungen von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ mit $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$.

Beim Einleiten eines mit O-Methylhydroxylamin gesättigten Stickstoffstromes in eine Aufschlämmung von Tantalpentachlorid und 2,2'bpy bilden sich bei -60°C gelbe, mikrokristalline Nädelchen der Zusammensetzung $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ ≡ 1b. Die Durchführung der Reaktion ohne Kühlung bei einer Anfangstemperatur von -40°C ergibt orangegelbe, mikrokristalline Nädelchen der Zusammensetzung $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ ≡ 1c. Die beiden Verbindungen lassen sich nur durch Guinieraufnahmen unterscheiden (s. 2.1.5.2). Diese beweisen außerdem, daß kein kristallines 1a vorliegt. Die Schwingungspektren zeigen die Banden von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ und $[NH_3CH_3^+]\ Cl^-$ (s. 2.1.5.1).

Bei der Reaktion von Tantalpentachlorid mit O-Methylhydroxylamin wurde zunächst angenommen, daß sich neben $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ zwei Äquivalente $NH_2OCH_3 \cdot HCl$ gebildet hatten:

$$TaCl_5 + bpy + NH_2OCH_3 \longrightarrow Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 + 2\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$$

Dabei bleibt aber der hohe Gehalt von etwa vier Äquivalenten $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ je Formeleinheit unberücksichtigt. Da die Schwingungsspektren der Reaktionslösungen stets die Gegenwart von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ anzeigen, kann folgende Reaktionsgleichung angegeben werden:

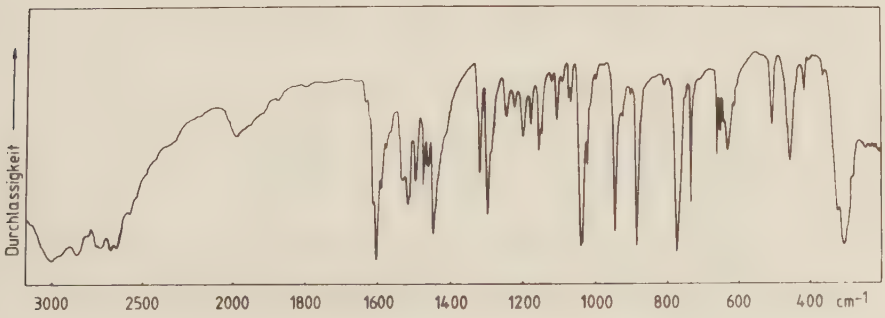
$$TaCl_5 + 3\ NH_2OCH_3 + bpy \longrightarrow 1/2\ Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^- + 1/2\ Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3\ \text{(in Lös., IR)}$$

Die Banden des $NH_3OCH_3^+$-Ions sprechen für einen ionischen Aufbau.

2.1.5.1 IR- und FIR-spektroskopische Untersuchungen.

Das Infrarotspektrum von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ ist im Bereich von 200 bis 3100 cm^{-1} in Abb. 5 wiedergegeben. Es ist oberhalb 500 cm^{-1} völlig identisch mit dem Spektrum von 1c. In Tabelle 6 wird ein Vergleich der IR-Spektren von 1a, 1b, 1c und $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ ≡ 2 durchgeführt. 1b und 1c unterscheiden sich nur im FIR-Bereich unterhalb 500 cm^{-1}. Abb. 6 zeigt das FIR-Spektrum von 1b und 1c im Bereich von 100 bis 650 cm^{-1}. Die Zuordnung der FIR-Schwingungen wird aus Tab. 7 ersichtlich, die auch das FIR-Spektrum von 1a berücksichtigt.

Abb. 5 : Infrarotspektrum von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$, aufgenommen in Kbr.



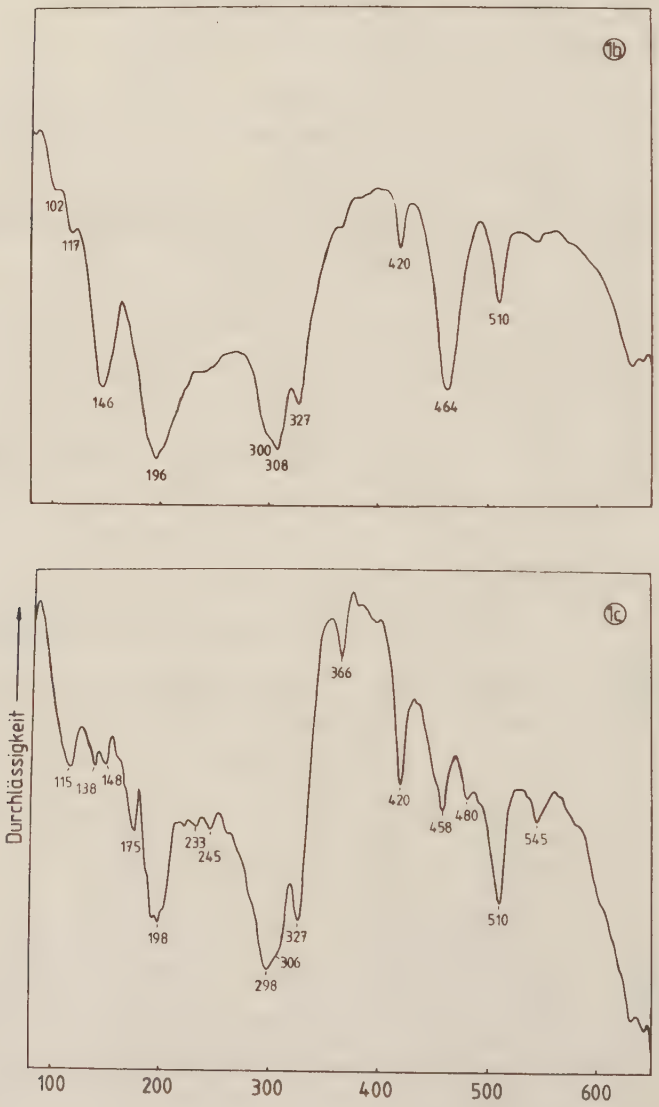
Im Schwingungsspektrum von 1b (Abb. 5) und 1c treten sämtliche Banden von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ (1a) auf. Eine sehr starke Absorption bei 944 cm^{-1} (1b und 1c) ist der Ta-N-Valenzschwingung des Methoxynitrenliganden zuzuordnen. Sie wird stets von einer Bande bei 505 cm^{-1} (m, 1b) und 509 cm^{-1} (st, 1c) begleitet. Sie ist vermutlich der TaNOC-Torsionsschwingung zuzuordnen, da weder der bpy-Ligand noch das NH_2OCH_3 oder 2 bei dieser Wellenzahl eine Absorption aufweisen. Die sehr starken "out of plane"-Schwingungen des bpy-Liganden treten zwischen 730 und 780 cm^{-1} auf und zeigen, daß es sich bei 1b und 1c um bpy-Komplexe handelt.
Während die N-O-Valenzschwingung des Methoxynitrenliganden vermutlich einer schwachen Bande bei 924 cm^{-1} (1b, ssw), 920 cm^{-1} (1c, ssw) oder 910 cm^{-1} (1a, ssw) zuzuordnen ist, läßt sich die ν(N-O) des $NH_3OCH_3^+$ - Ions sicher einer starken Schwingung bei 884 cm^{-1} 1b, 882 cm^{-1} 1c und 880 cm^{-1} 2 zuweisen, bei 1a fehlt sie erwartungsgemäß.
Die zum NH_4^+-Ion analoge asymmetrische HNH-Deformationsschwingung [28] erscheint beim $[NH_3OCH_3^+]\,Cl^-$ bei 1404 cm^{-1}, st. Bei 1b und 1c tritt die δ_{as}(HNH) nicht auf. Das $NH_3OCH_3^+$-Ion ist an einer sehr starken, breiten Bande zwischen 2550 und 3150 cm^{-1} zu erkennen. Diese entspricht der C-H und N-H-Valenzschwingung. Eine schwache, breite Bande bei 1990 cm^{-1} ist ebenfalls charakteristisch für das $NH_3OCH_3^+$ - Ion.

Eine Unterscheidung zwischen einer Mischung aus 1a + 2 und 1b oder 1c ist oberhalb 500 cm^{-1} nicht möglich, wie ein Vergleich der IR-Spektren von 1a, 2 mit 1b oder 1c in Tabelle 6 zeigt. Wie aus den FIR-Spektren von 1b und 1c (Abb. 6) und

Tab. 6: IR-Schwingungen der Verbindungen 1a, 1b, 1c und 2: sw = schwach, ssw = sehr schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, ν = Valenz-, δ = Deformations-, γ = out of plane- und τ = Torsionsschwingung.

Zuordnung	Spektrum 1a [cm^{-1}]	Int	Spektrum 1b [cm^{-1}]	Int	Spektrum 1c [cm^{-1}]	Int	Spektrum 2 [cm^{-1}]	Int
ν(N-H) und ν(C-H) des	3062	sw, ν(=C-H)	2550-3150	sst,	2550-3150	sst,	2550-3150	sst,
$NH_3OCH_3^+$ - Ions, zahlreiche	2972	sw, ν(C-H)		[breit.		[breit.		[breit.
starke Maxima.	2950	sw, ν(C-H)						
	-		1990	sw	1990	sw	1990	sw
$\delta_s(NH_2)$ + bpy-Ringschw.	1605	sst	1605	sst	1605	sst	1605	m
	-		1532	m, Sch	1528	m, Sch	1529	sw, Sch
$\delta(NH_2)$?	-		1516	st	1512	st	1514	m
	1500	m	1495	m	1495	m, Sch	1495	sw, Sch
$\nu_{as}(CH_3)$	1448	sst	1446	sst	1443	st	1446	m
δ_{as}(HNH)	-		-		-		1405	st
ν(C-O)	1025	st	1024	st	1024	st	1035	st
ν(Ta-N)	950	sst	944	sst	944	sst	-	
ν(N-O) von Ta≡N-O-CH_3	910	ssw	924	ssw	920	ssw	-	
ν(N-O) von $[NH_3$-O-$CH_3]^+$	-		884	sst	882	sst	880	sst
γ(bpy)	779	sst	773	sst	770	sst	-	
γ(bpy)	736	sst	733	sst	733	sst	-	
τ(Ta≡N-O-C)	509	st	505	m	509	st	-	
δ(N-O-C)	456	m	464	sst	458	st	450	st

Abb. 6 : FIR-Spektren von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ (1b) und $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ (1c).



Tab. 7 : FIR-Schwingungen von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ (1a), $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ (1b) und $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ (1c).

Zuordnung	Rasse	Spektrum 1a		Spektrum 1b		Spektrum 1c	
		[cm^{-1}]	Int	[cm^{-1}]	Int	[cm^{-1}]	Int
bpy-Ligand	-	115	st	102	sw	115	m
		-	-	117	SW	-	-
		127	st	-	-	-	-
		135	st	-	-	138	m
$\delta(TaCl_3)$?	A	149	m-st	146	sst	148	m
+ bpy		156	m-st	-	-	-	-
		172	sw	-	-	-	-
bpy-Ligand	-	202	st	196	sst	198	sst
ν(Ta←N)?	-	238	st	-	-	233	m
ν(Ta←N)?	-	246	st	-	-	245	m
$\nu(TaCl_3)$	A	294	sst	300	sst, Sch	298	sst
$\nu(TaCl_3)$	A	305	sst	308	sst	311	sst, Sch
$\nu(TaCl_3)$	A	326	sst	327	sst	327	sst
δ(TaNO)	-	366	m	-	-	366	sw
δ(CNC)	-	420	st	420	m	420	st
δ(NOC)	-	456	m	464	sst	458	m
δ(NOC)?	-	481	m	-	-	480	-
τ(TaNOC)	-	509	sst	510	st	510	sst

Verwendete Abkürzungen: ssw = sehr schwach, sw = schwach, m = mittel, sst = sehr stark, Sch = Schulter, ν = Valenz-, δ = Deformations- und τ = Torsionsschwingung.

der Tabelle 7 ersichtlich wird, gibt es unterhalb 500 cm^{-1} deutliche Unterschiede zwischen 1b und 1c:
Die NOC-Deformationsschwingung ist bei 1b (464 cm^{-1}) sehr stark, bei 1c nur mittelmäßig (458 cm^{-1}, m) vertreten. Bei 1b ist auch eine sehr starke Absorption im Bereich der Ta-Cl-Valenzschwingungen hervorzuheben, die bei 1c (148 cm^{-1}) nur schwach in Erscheinung tritt.

2.1.5.2 Guinieraufnahmen von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ (1b) und $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ (1c).

Die $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ - haltigen Verbindungen 1b und 1c unterscheiden sich äußerlich durch ihre gelbe bzw. orangegelbe Färbung. Eine sichere Unterscheidung ist aber nur durch Guinieraufnahmen möglich. Abb. 7 zeigt die Guinierdiagramme von 1a, 1b, 1c und 2. Die geschätzte Intensität I ist gegen Theta aufgetragen. Der Vergleich bestätigt, daß weder 1a noch 2 in den Guinieraufnahmen von 1b und 1c enthalten sind und daher keine Mischung von 1a + 2 vorliegen kann. Weiterhin wird ersichtlich, daß sich 1b und 1c völlig unterscheiden, und es sich daher um zwei verschiedene Verbindungen handelt.
Voraussetzung für die Aufklärung der Struktur von 1b und 1c wären ausreichend große Kristalle, die jedoch trotz intensiver Bemühungen nicht zu erhalten waren:
1b und 1c sind in allen Lösungsmitteln schwerlöslich bzw. zersetzen sich (z.B. $CHCl_3$, Alkohole) unter Verlust der Methoxynitrengruppierung. Gelbe, klare Lösungen von 1b unterhalb -40°C zersetzten sich stets nach einigen Minuten

unter Eintrübung, so daß eine Kristallisation von vorneherein ausgeschlossen war. Bei Raumtemperatur zersetzten sich Lösungen von 1b und 1c stets zu einer Lösung von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ (IR) und festem $NH_2OCH_3 \cdot HCl$.
Versuche, die Kristalle diffusionskontrolliert zu erhalten, führten, wie schon oben erwähnt, zum $NH_2OCH_3 \cdot HCl$-freien Komplex 1a, so daß wenig Chancen bestehen, größere Kristalle zu erhalten.

2.1.5.3 Das Reaktionsverhalten von NH_2OCH_3, $TaCl_5$ und bpy.

Die Umsetzungen von O-Methylhydroxylamin mit $TaCl_5$ und bpy können in drei Gruppen eingeteilt werden:

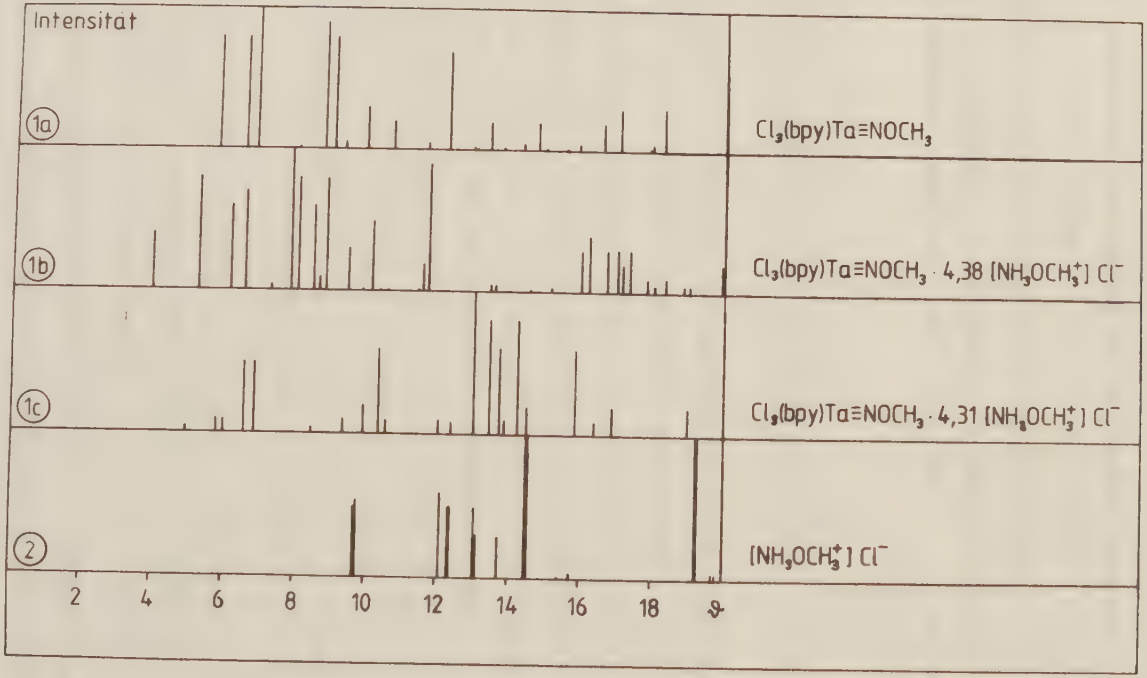
1. Die Deprotonierung bleibt aus, wenn Tantalpentachlorid in NH_2OCH_3 oder in einer Lösung des Amins in 1,2 $C_2H_4Cl_2$ aufgelöst wird. Im Schwingungsspektrum dieser orangeroten Lösungen fehlt die Ta-N-Valenzschwingung des Methoxynitrenliganden.

2. Sind die Lösungen von $TaCl_5$ und NH_2OCH_3 + bpy durch eine Fritte getrennt, entsteht zunächst eine orangerote Reaktionslösung, die $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ enthält. In Gegenwart hoher bpy-Konzentrationen fällt dann 1a aus.

3. Die Umsetzung von $TaCl_5$, NH_2OCH_3 und bpy in heterogener Reaktion ergibt 1b und 1c. Sie enthalten die gesamte Menge an $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$, die während der Reaktion anfällt.

Eine Erklärung für die so unterschiedlich verlaufenden Reaktionen ist dann möglich, wenn man folgende aber nicht nachweisbaren Annahmen macht:

Abb. 7 : GUINIER - Pulverdiagramme von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ (1a), $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ (1b), $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ (1c) und $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ (2).



Bei der Deprotonierung stehen $TaCl_5$ und 3 NH_2OCH_3 im Gleichgewicht mit $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ und 2 $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$. Alle Komponenten sind als gelöst zu betrachten:

$$TaCl_5 + 3\ NH_2OCH_3 + bpy \rightleftharpoons Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 + 2\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$$

Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt dabei völlig auf der Seite der Ausgangsprodukte. Für die Reaktionsvariante 1 ist nun eine einfache Erklärung möglich. Bei Zugabe von NH_2OCH_3 zum $TaCl_5$ ist die Gleichgewichtskonzentration an $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ nicht groß genug, um die Sättigungsgrenze zu erreichen. Läge die Gleichgewichtskonzentration an $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ höher, dann würde stetig Hydrochlorid ausfallen. Bei Trennung der Lösungen von $TaCl_5$ und NH_2OCH_3 durch eine Fritte (Variante 2), läuft die Reaktion vollständig ab. Dabei fällt nach und nach die gesamte Menge an $NH_2OCH_3{\cdot}HCl$ aus. Möglicherweise liegt bei Variante 1 zu Reaktionsbeginn eine Übersättigung vor. Bei der langsamen Durchmischung der Reaktionslösungen ist sicherlich Zeit zur Ausbildung von $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ - Kristallkeimen vorhanden. Da diese ständig Hydrochlorid aus dem Gleichgewicht entfernen, bildet sich $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ als Produkt.

Die Verbindungen 1b und 1c bauen während ihrer Entstehung das $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ vollständig ein. Dies ist eine ideale Voraussetzung für die Deprotonierung von NH_2OCH_3, die in diesem Fall auch bei -60°C sehr rasch verläuft (15-20 min).

2.2 Umsetzungen von Metall(oxid)chloriden des Niobs und Tantals mit NaN_3 und Me_3SiN_3 in Gegenwart tertiärer Stickstoffbasen.

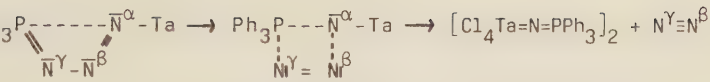
Die von H. Staudinger und J. Meyer [29] endeckte Reaktion 2. Ordnung [30] zwischen Phosphinen und Nichtmetallaziden führt unter Stickstoffabspaltung zu Phosphoraniminen (I).

$$\text{I. } R_3P + N_3X \rightleftharpoons \underbrace{R_3P{=}\overline{N}{-}\overline{N}{=}\overline{N}X}_{\text{Staudinger-Addukt}} \longrightarrow R_3P{=}\overline{N}{-}X + N_2$$

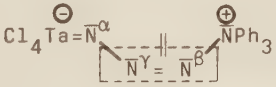
Bei der Umsetzung von Übergangsmetallaziden MCl_4N_3, M = Nb, Ta mit Triphenylphosphin verläuft die Reaktion vermutlich ebenfalls über ein Staudinger-Addukt, das unter Bildung eines Phosphoranimins $[Cl_4M{=}N{=}PPh_3]_2$ (II) zerfällt [9].

$$\text{II. } MCl_4N_3 + PPh_3 \longrightarrow [Cl_4M{-}\overline{N}{=}\overline{N}{-}\overline{N}{=}PPh_3] \longrightarrow \underset{M = Nb, Ta}{[Cl_4M{=}N{=}PPh_3]_2} + N_2$$

Der Angriff des Triphenylphosphins erfolgt wahrscheinlich am γ-Stickstoffatom des Azids, wie dies von H. Bock u. M. Schnöller [31] durch thermische Zersetung $^{15}N^{\gamma}$- und $^{15}N^{\beta}$ -isotopenmarkierter Staudinger-Addukte des p-Toluolsulfonsäureazides nachgewiesen wurde. In benzolischer Suspension wird zu 91 % eine N^{β}-N^{γ} - Eliminierung beobachtet. Dies stützt den von J. Leffler u. R.D. Temple [32] postulierten Vierring-Übergangszustand, der nach Gleichung (III) z.B. durch Rotation um die N^{β}-N^{γ} - Bindung und anschließenden Ringschluß erreicht wird. Übertragen auf die Reaktion des $TaCl_4N_3$ mit PPh_3 ergäbe sich folgender Reaktionsverlauf:

III. 

Die in Lösung infrarotspektroskopisch nachgewiesene $[TaN_3PPh_3]$-Zwischenstufe zeigt eine Verschiebung der asymmetrischen Valenzschwingung der Azidgruppe nach tieferer Wellenzahl [l.c. [10], S. 32]. Bei der Reaktion des heteroanalogen Triphenylamins mit $TaCl_4N_3$ ist die Ausbildung einer Doppelbindung vom γ-Stickstoff zum NPh_3 aufgrund der Oktettregel und der daraus folgenden maximalen Vierbindigkeit des Stickstoffs nicht möglich. Nach der Anlagerung des NPh_3 an das γ-Stickstoffatom kann deshalb keine N^{β}-N^{γ}-Eliminierung über einen Vierring-Übergangszustand erfolgen (IV):

IV. 

Das erwartete $Cl_4TaN_3NPh_3$- Staudinger - Addukt wäre auch von Intresse, da das zum $[Cl_4Ta{=}N{=}PPh_3]_2$ analoge $[Cl_4Ta{\equiv}N\text{-}NPh_3]_2$ eine echte Dreifachbindung aufweisen würde [l.c. [10], S. 78].

2.2.1 Nioboxidazide als Ausgangsverbindungen für Staudinger-Reaktionen mit Aminen.

Es wurde angenommen, daß Nioboxidazide $NbOCl_2N_3{\cdot}L$ (L = bpy, NPh_3) gegenüber reinen Metallazidchloriden eine wesentlich größere thermische Stabilität besitzen würden. $NbOCl_2N_3{\cdot}bpy$ kann trockem erhitzt werden, ohne daß dabei Verpuffungen auftreten. Die Bildung eines $NbOCl_2N_3NPh_3$-Staudinger-Adduktes

nach Gleichung (V) konnte jedoch nicht beobachtet werden.

V. $NbOCl_2N_3 \cdot L + NR_3 \longrightarrow NbOCl_2N_3NR_3 \cdot L$

2.2.1.1 Umsetzungen von $NbOCl_3 \cdot 2,2'bpy$ mit NaN_3 in Gegenwart von $NaSO_3Ph$.

Bislang liegen keine Veröffentlichungen über Nioboxidazide vor. In Tabelle 8 wird ein kurzer Überblick über die bekannten Azide des Niobs gegeben.
$NbOCl_3$ reagiert nach Gleichung (VI) mit 2,2'Bipyridin unter Bildung von $NbOCl_3 \cdot 2,2'bpy$. Die sehr starke Nb-O-Valenz-Schwingung erscheint bei 934 cm^{-1} und zeigt, daß der Komplex oktaedrisch aufgebaut ist [33]. Beim $NbOCl_3$ hingegen findet man eine starke, breite Absorption, deren Maximum bei 770 cm^{-1} auftritt. Hier liegen polymere Nb-O-Nb-Ketten vor [34].

VI. $NbOCl_3 + 2,2'bpy \xrightarrow{\text{Benzol}} NbOCl_3 \cdot 2,2'bpy$

Die Synthese eines Nioboxidazides stieß zunächst auf große Schwierigkeiten, da die Substitution eines Chloridions durch NaN_3 oder Trimethylsilylazid nur in Spuren gelang (VII):

VII. $NbOCl_3 \cdot L + N_3^- \not\longrightarrow NbOCl_2N_3 \cdot L + Cl^-$ (L = bpy, NPh_3)

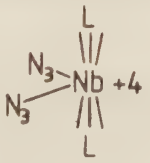
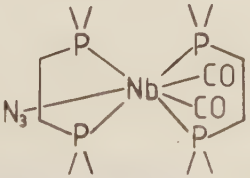
Zur Einführung der Azidgruppe wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem zunächst ein Chloridligand durch eine Phenylsulphonatgruppe $PhSO_3^-$ ersetzt wird (VIII). Diese wirkt vor allem mit NaN_3 als gute Abgangsgruppe, so daß das Monosubstitutions-

produkt zugänglich wird.

VIII. $L_nNb\text{-}Cl + \underline{\underline{NaSO_3Ph}} \longrightarrow [L_nNb\text{-}OSO_2Ph] \xrightarrow{N_3^-} L_nNb\text{-}N_3 + Cl^- + \underline{\underline{NaSO_3Ph}}$

In der Gesamtbilanz verläuft die Reaktion so, daß $NaSO_3Ph$ zwar an der Reaktion beteiligt ist, aber unverändert aus ihr hervorgeht.

Tab. 8 : Azidkomplexe des Niobs

Verbindung	Literatur	Molekülbau
MCl_4N_3, M = Nb, Ta	[35]	N^{α}-verbrückte $TaCl_4N_3$-Dimere
$EPh_4[MCl_5N_3]$ E = P, As und M = Nb, Ta	[36]	MCl_5N_3 -Anion
$NEt_4[NbCl_5N_3]$	[37]	$NbCl_5N_3$-Anion
$PPh_4[NbBr_5N_3]$	[38]	$NbBr_5N_3$-Anion
$L_2NbL^1_2$ L = Cyclopentadienyl und Indenyl, $L^1 = N_3$, NC, NCS, NCO	[39]	"Sandwich-Strukturen" 
$Nb(CO)_2N_3L_2$ L = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$	[40]	
$NbOCl_2N_3 \cdot 2,2'bpy$	diese Arbeit	isolierte Oktaeder
$NbOCl_2N_3 \cdot NPh_3$	diese Arbeit	polymere Nb-O-Nb-Ketten

$NaSO_3Ph$ katalysiert also den Austausch des Cl^- gegen N_3^-. Beim Herauslösen des nach (IX) erhaltenen $NbOCl_2N_3 \cdot 2,2'bpy$ von unlöslichem $NaSO_3Ph$ mit CH_3COOCH_3 oder Triglym verschwindet der Azidligand stets vollständig im Infrarotspektrum (Abb. 8c), so daß auf diesem Wege eine Reinisolation nicht möglich war.

$$\text{IX. } NbOCl_3 + NaN_3 + bpy + NaSO_3Ph \xrightarrow{CH_2Cl_2} NbOCl_2N_3 \cdot bpy + NaCl + NaSO_3Ph$$

Da im Filtrat der Reaktionslösung $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ nachzuweisen war (s. Abb. 8d), wurde das Azid mit Cyclohexan zur Fällung gebracht. Die Elementaranalyse des Niederschlags zeigte Abweichungen im C-Gehalt von über 20% zu den berechneten Werten. Daher wurden keine weiteren Versuche durchgeführt, um reines $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ zu erhalten. Bei der nachträglichen Auswertung der Elementaranalyse mit dem Programm EAP (s. 3.8), stellte sich jedoch heraus, daß die Analysenprobe wahrscheinlich schlecht getrocknet war. Sie enthielt vermutlich größere Mengen an Cyclohexan. Berücksichtigt man dies, so findet man gute Übereinstimmung mit den Analysenwerten (vgl. 3.3.4).

2.2.1.2 Umsetzungen von $NbOCl_3$ mit NaN_3 und Triphenylamin in Gegenwart von $NaSO_3Ph$.

Um die Verbindung $(NPh_3)_2NbOCl_2N_3$ zu erhalten, wurden pro Mol $NbOCl_3$ zwei Mol NPh_3 zugegeben und mit NaN_3 in einem Gemisch aus Methylacetat und CH_2Cl_2 (1:5) umgesetzt. Der nach (X) erwartete Reaktionsverlauf blieb aus, da nur ein Teil

des NPh_3 umgesetzt wurde. Um das gebildete Azid, bei dem es sich um $(NPh_3)NbOCl_2N_3$ handeln könnte (s. 2.2.1.3.1), vom $NaSO_3Ph$ und NaCl abzutrennen, wurde wie beim $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ versucht, es herauszulösen. Auch hier verschwand die Azidgruppe stets im Infrarotspektrum, so daß kein reines Azid erhältlich war. Das Filtrat der Reaktionslösungen enthielt nur Triphenylamin und kein Azid. Es lagen nur Produkte vor, die mit $NaSO_3Ph$ und NaCl verunreinigt waren und keine Rückschlüsse auf die tatsächliche Zusammensetzung erlaubten.

X. $NbOCl_3 + 2\ NPh_3 + NaN_3 + NaSO_3Ph \xrightarrow{CH_3COOCH_3/CH_2Cl_2\ (1:5)}$

$$\left[\longrightarrow \begin{cases} \not\longrightarrow & \\ \longrightarrow & (NPh_3)NbOCl_2N_3NPh_3 + NaCl + NaSO_3Ph \\ \longrightarrow & (NPh_3)NbOCl_2N_3 + NaCl + NaSO_3Ph + NPh_3 \end{cases} \right.$$

2.2.1.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zum Austausch von Chlorid- gegen Azidionen beim $NbOCl_3 \cdot bpy$.

Die Substitution eines Chloridions von $NbOCl_3 \cdot bpy$ durch ein Azidion läßt sich anhand der Infrarotspektren der Abb. 8 a-e, S. 33 verfolgen. NaN_3 reagiert mit $NbOCl_3$ nur in geringem Maße unter Ersatz des Cl^- durch N_3^-. Dies zeigt eine nur schwache Azidbande bei 2080 cm^{-1} (a); ansonsten ist das IR-Spektrum identisch mit dem Spektrum von $NbOCl_3 \cdot bpy$ [33]. Führt man dieselbe Reaktion in Gegenwart von $NaSO_3Ph$ durch, so gelingt der Austausch vollständig. Im Infrarotspektrum (b) erscheinen dann starke Azidschwingungen bei 2117 cm^{-1}, st und 2084 cm^{-1}, sst. Sie sind im Vergleich zum $NbCl_4N_3$ [35] um 58 bzw. 91 cm^{-1} nach tieferer Wellenzahl verschoben.

Abb. 8 a-e : Infrarotspektren der Umsetzungen a-e, Spektren s. S. 33.

a: $NbOCl_3$ + NaN_3 + bpy ohne $NaSO_3Ph$ ⟶ $NbOCl_3 \cdot bpy$.

b: $NbOCl_3$ + NaN_3 + bpy mit $NaSO_3Ph$ ⟶ $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$

c: Versuchte Extraktion des $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ mit Methylacetat.

d: Filtrat der Umsetzung $NbOCl_3$ + NaN_3 + bpy + $NaSO_3Ph$: ⟶ $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$

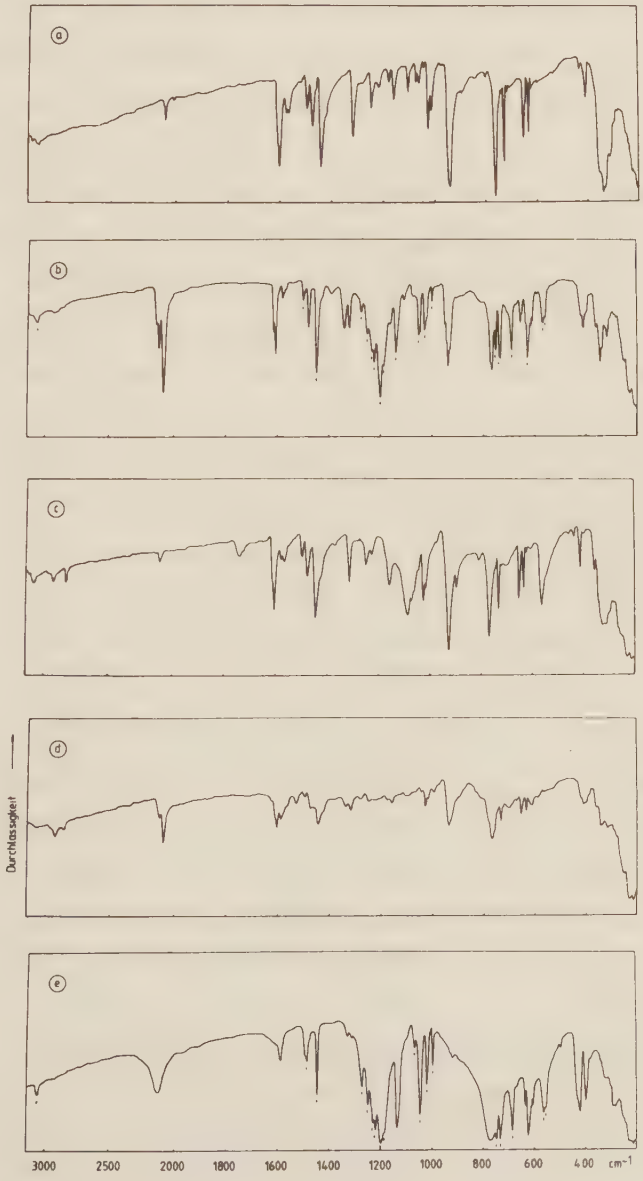
e: $NbOCl_3$ + NaN_3 + 2 NPh_3 mit $NaSO_3Ph$ ⟶ $(NPh_3)NbOCl_2N_3$

Wie schon erwähnt, scheiterte der Versuch, das $NbOCl_3N_3 \cdot bpy$ durch Methylacetat herauszulösen, daran, daß stets die Azidgruppe wieder durch eine Cl^--Gruppe verdrängt wurde. Dies wird aus Spektrum (c) ersichtlich, das mit Ausnahme schwacher Azidschwingungen nur noch Banden des $NbOCl_3 \cdot 2,2'bpy$ aufweist. Die in den Spektren (b) und (e) mit (') gekennzeichneten Banden gehören zu $NaSO_3Ph$. Das Spektrum (d) zeigt, daß sich ein Teil des $NbOCl_2N_3 \cdot 2,2'bpy$ in der Reaktionslösung befunden hat. Hier fehlen die störenden Banden des $NaSO_3Ph$. Die Azidbande erscheint hier unverändert bei 2086 cm^{-1} sst und 2118 cm^{-1} m. Das Spektrum (e) stammt von $(NPh_3)NbOCl_2N_3$. Es zeigt eine starke Azidschwingung bei 2130 cm^{-1}. Sie ist gegenüber der asymmetrischen Azidvalenzschwingung des $NbCl_4N_3$ um 45 cm^{-1} nach tieferer Wellenzahl verschoben.

2.2.1.3.1 Strukturvorschlag für $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$.

Mit Hilfe von ^{18}O-isotopenmarkierten $NbOCl_3$, $NbOCl_3 \cdot bpy$ und

Abb. 8 a-e, Text S. 32.



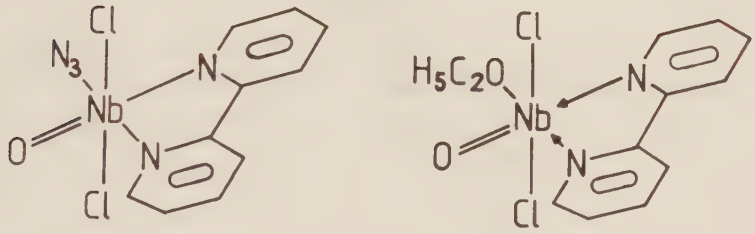
$NbOCl_2(OR)\cdot bpy$ konnten C. Djordjević und V. Katović [33] zeigen, daß bei oktaedrischen Niobkomplexen mit endständigem Oxoliganden scharfe, intensive Banden im Bereich von 890 - 950 cm^{-1} auftreten, die der Nb-O-Valenzschwingung zuzuordnen sind. In Verbindungen mit polymeren Nb-O-Nb-Brücken treten breite, starke Banden im Bereich von 770-850 cm^{-1} auf [41]. Im Infrarotspektrum von $NbOCl_2N_3\cdot bpy$ erscheint bei 933 cm^{-1} eine sehr starke Schwingung, die zeigt, daß ein oktaedrischer Komplex mit enständigem Oxoliganden vorliegt. Zum Vergleich sind in Tabelle 9 einige oktaedrische Komplexe aufgeführt. Beim $NbOCl_2(OC_2H_5)\cdot bpy$, das mit $NbOCl_2N_3\cdot bpy$ strukturell verwandt ist, liegt die Ethoxygruppe zusammen mit dem Oxo- und bpy-Liganden in der Äquatorialebene [42].

Tab. 9 : Nb-O-Valenzschwingungen einiger Nioboxoverbindungen [33].

Verbindung	ν(Nb-O) [cm^{-1}]	Int	ν(Nb-Cl) [cm^{-1}]
$NbOCl_3\cdot bpy$	940	sst	316, 342
$NbOCl_2(OC_2H_5)\cdot bpy$	910	sst	313, 333
$NbOCl_2(OC_3H_7)\cdot bpy$	905	sst	323
$NbOCl_2N_3\cdot bpy$	933 sst, (926 m, Sch, 940 st, Sch, 947 m, Sch)		348 sst, (340 m, Sch, 321 m
$(NPh_3)NbOCl_2N_3$	780	sst, br	320 m

Abk. : sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, Sch = Schulter

Abb. 9 : Die Struktur von $NbOCl_2(OC_2H_5)\cdot bpy$ und Strukturvorschlag für $NbOCl_2N_3\cdot 2,2'bpy$.

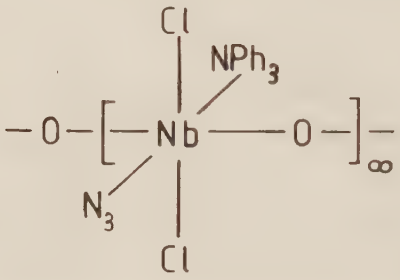


Der mehr ionische Charakter der Azidgruppe, der sich in einer Verschiebung der asymmetrischen Azidvalenzschwingung nach tieferer Wellenzahl äußert, könnte dadurch hervorgerufen werden, daß das N_3^- zusammen mit dem Oxo- und bpy-Liganden die Äquatorialebene bildet. Dadurch befindet sich ein bpy-Stickstoffatom in trans-Position zur Azidgruppe und könnte deshalb den kovalenten Charakter der Nb-N_3-Bindung schwächen. Eine trans-Position zum Oxo-Liganden ist nicht zu erwarten, da in der Ausgangsverbindung $NbOCl_3\cdot$bpy der bpy-Ligand diese Position beansprucht. Daher besitzt das $NbOCl_2N_3\cdot$bpy wahrscheinlich die in Abb. 9 dargestellte Struktur.

2.2.1.3.2 Polymere Nb-O-Nb-Brücken im $(NPh_3)NbOCl_2N_3$.

Die asymmetrische Azidvalenzschwingung erscheint beim $(NPh_3)NbOCl_2N_3$ bei 2130 cm^{-1} (Abb. 8e). Sie ist gegenüber

Abb. 10 : Vermutete polymere $[O_{1/2}NbCl_2(NPh_3)N_3O_{1/2}]$ - Kettenstruktur im $(NPh_3)NbOCl_2N_3$.



der des $NbCl_4N_3$ um 45 cm^{-1} nach tieferer Wellenzahl verschoben und zeigt, daß die Azidgruppe mehr ionisch gebunden vorliegt. Dies könnte durch den Triphenylaminliganden bewirkt werden, wenn er sich in trans-Position zur Azidgruppe befinden würde. Dies hätte zur Folge, daß die kovalente Nb-N-Bindung geschwächt würde. Das Vorliegen polymerer Nb-O-Nb-Brücken wird durch eine sehr starke, breite Bande bei 780 cm^{-1} bewiesen (Abb. 8e), die eindeutig für Nb-O-Nb-Brücken spricht. Dadurch werden alle Koordinationsstellen besetzt. Vermutlich liegt die in Abb. 10 dargestellte eindimensionale, polymere $[O_{1/2}NbCl_2(NPh_3)N_3O_{1/2}]$ - Kettenstruktur vor.

2.2.2 "Staudinger-Reaktionen" zwischen Tantaltetrachloridaziden und Triphenylamin.

Bei der Reaktion von Tantalpentachlorid mit Triphenylamin (XI) erhielt H. Bezler 1.c.[10, S. 78] einen dunkelroten

Niederschlag uneinheitlicher Zusammensetzung. Für das Vorliegen eines $TaCl_4N_3NPh_3$-Staudinger-Adduktes sprach die Verschiebung der asymmetrischen Azidvalenzschwingung gegenüber $TaCl_4N_3$ (2145 cm^{-1} st) um 35 cm^{-1} nach tieferer Wellenzahl (2110 cm^{-1}, sst). Dieser Effekt wurde schon beim $TaCl_4N_3NPh_3$-Zwischenkomplex [l.c [10], S. 81] beobachtet. Da es nicht gelang, bei den Umsetzungen von Tantaltetrachlorid mit Triphenylamin kristalline Substanzen zu erhalten (XI), wurde nach Gleichung (XII) verfahren:

Zunächst wurde $TaCl_5$ mit einem Überschuß an Triphenylamin langsam in Lösung gebracht. Letzteres hatte die Aufgabe, nach Zugabe von Trimethylsilylazid sofort mit dem vermuteten Reaktionsprodukt - $Cl_4(NPh_3)TaN_3$ - eine Staudinger-Reaktion einzugehen. Der Vorteil dieses Vorgehens wurde darin gesehen, daß die NPh_3-Gruppe nur an der Azidgruppe angreifen könnte, da die Koordinationsstelle bereits durch Triphenylamin besetzt wäre.

XI. $2\ TaCl_5 + NaN_3 \xrightarrow{1,2\ C_2H_4Cl_2} NaTaCl_6 + TaCl_4N_3$

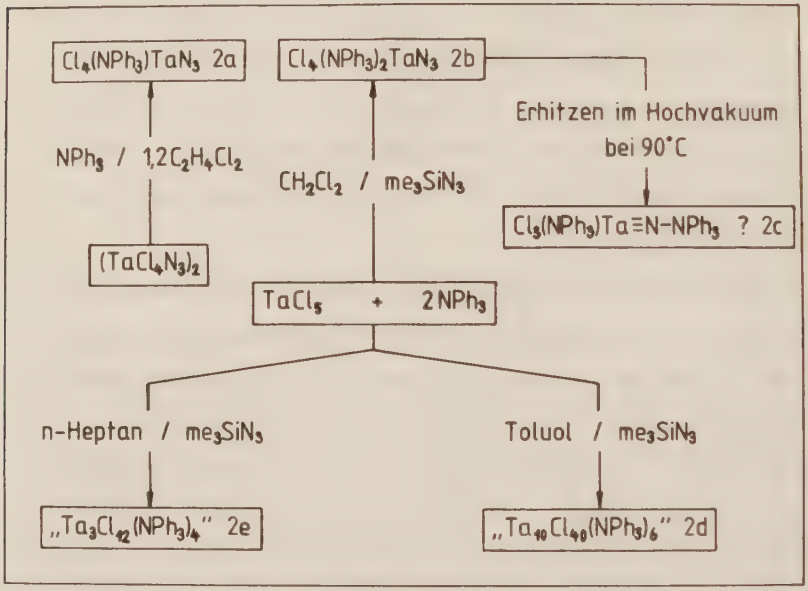
$\xrightarrow{NPh_3,\ 0°C}$ "$TaCl_4N_3NPh_3$" (≡ 2a)

XII. $TaCl_5 + 2\ NPh_3 \xrightarrow[RT,\ 2\text{-}70\ h]{Lsgm.} TaCl_5 \cdot NPh_3$ (?) $+ NPh_3$

$\xrightarrow{(CH_3)_3SiN_3}$ Verbindungen 2b - 2e

Wie aus Abb. 11, 2a - 2e, ersichtlich wird, verliefen die Umsetzungen nach den Gleichungen (XI) und (XII) lösungsmittelabhängig. In polaren Solventien bildeten sich die azidhaltigen Substanzen 2a und 2b, während in unpolaren Lösungsmitteln

Abb. 11 : Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion von $TaCl_5$ mit NPh_3 oder $(CH_3)_3SiN_3$.



Produkte mit auffallend niedrigem Stickstoffgehalt gefunden wurden (2d, 2e). Während die Analysen von 2b - 2e Rückschlüsse auf die Zusammensetzung erlaubten, handelte es sich bei 2a vermutlich um ein Substanzgemisch. Bei Durchführung der Reaktion in Methylenchlorid nach Gleichung (XII) bildete sich $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ ≡ 2b, das zwei Triphenylaminmoleküle enthält. Um zu klären, ob es sich um eine Mischung von $TaCl_4N_3$ und zwei NPh_3 handeln könnte, wurde versucht, das NPh_3 im Hochvakuum zu entfernen. Dabei entstand eine an Luft unbegrenzt haltbare dunkelgrüne Substanz, bei der es sich möglicherweise um

$Cl_3(NPh_3)Ta{\equiv}N\text{-}NPh_3$ ≡ 2c handeln könnte. Bei der Durchführung der Reaktion in Toluol wurde eine grauschwarze, kristalline Substanz isoliert, die einen auffällig niedrigen Stickstoffgehalt aufwies und mit der Zusammensetzung $TaCl_4 \cdot 0{,}6\ NPh_3$ ≡ "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$" ≡ 2d, übereinstimmte. In n-Heptan als Solvens wurde ein dunkelgrünes, äußerst luftempfindliches Präparat erhalten. Während das Infrarotspektrum für ein Azid sprach, zeigte der hierfür viel zu niedrige Stickstoffgehalt, daß kein Azid vorliegen konnte. Dieser Widerspruch konnte mit dem Programm EAP (s. 3.8) aufgeklärt werden. Danach handelte es sich möglicherweise um eine Mischung aus 1,0 Mol "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$" ≡ 2e und 0,16 Mol $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ ≡ 2b. Sowohl "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$ als auch "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$" können nur über die Annahme von $NPh_3 \cdot [TaCl_4]_n \cdot NPh_3$ - Bausteinen (n=1,2,..) beschrieben werden.

2.2.2.1 Umsetzungen von $TaCl_4N_3$ mit NPh_3 zu "$TaCl_4N_3NPh_3$".

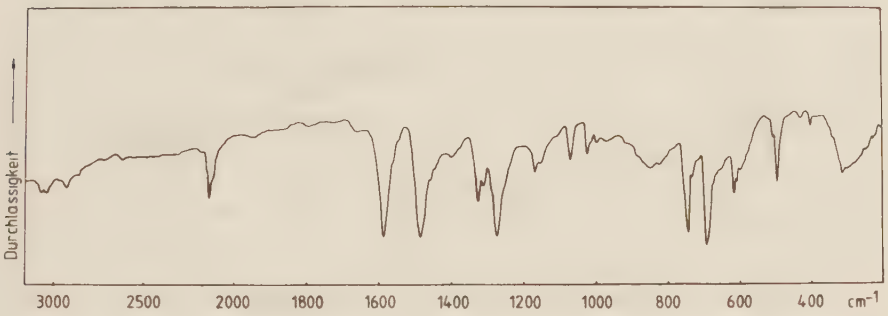
Beim Zutropfen einer Lösung von Tantaltetrachloridazid zu einer Lösung von Triphenylamin erhielt H. Bezler einen roten Niederschlag wechselnder Zusammensetzung. Tropft man umgekehrt NPh_3 zu einer $TaCl_4N_3$-Lösung, so entsteht kein Niederschlag. Durch Einengen der tiefschwarzen Lösung wurde ein schwarzroter Rückstand erhalten, der jedoch beim Öffnen des Reaktionsgefäßes sofort unter Austoßung rotbrauner Nebel verpuffte. Da $TaCl_4N_3$ thermisch sehr stabil ist, muß ein Triphenylamin-Addukt vorgelegen haben. Wie schon erwähnt, stützt sich die Annahme eines $TaCl_4N_3NPh_3$-Staudinger-Adduktes auf die Verschiebung der asymmetrischen Azidvalenzschwingung

um 35 cm^{-1} nach tieferer Wellenzahl gegenüber $TaCl_4N_3$. Derselbe Effekt tritt auch beim $TaCl_4N_3PPh_3$- Staudinger-Addukt auf. Der zweite wichtige Grund betrifft die Banden des Triphenylamins, die insgesamt etwas nach tieferer Wellenzahl verschoben lagen. Das ursprüngliche Ziel, die Struktur des "$Cl_4TaN_3NPh_3$" aufzuklären, mußte aufgegeben werden, da keine einheitlichen, kristallinen Substanzen erhalten wurden. Deshalb bleibt die Frage weiterhin ungeklärt, ob ein $Cl_4TaN_3NPh_3$-Staudinger-Addukt oder ein $Cl_4(NPh_3)TaN_3$-Triphenylaminazidkomplex vorliegt (s.a. 2.2.3).

2.2.2.2 Umsetzung von $TaCl_5$ mit Triphenylamin und Trimethylsilylazid in Methylenchlorid - Bildung von $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ ≡ 2b.

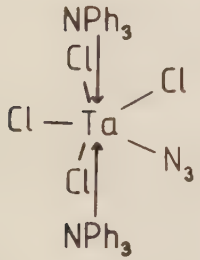
Bei der Reaktion von $TaCl_5$ mit zwei Äquivalenten Triphenylamin nach Gleichung (II) bildet sich nach neunstündiger Reaktion eine tiefschwarze Lösung. Nach Zugabe von Me_3SiN_3 wird die Reaktionslösung langsam zur Trocknene eingengt. Zurück bleibt eine schwarze, röntgenamorphe Substanz mit graphitähnlichem Aussehen der Zusammensetzung $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$, die sich an Luft langsam zersetzt.
Das Ergebnis der Elementaranalyse stimmt mit der Annahme von $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ überein. Um zu klären, ob sich bei 2b eines der Triphenylaminmoleküle wieder abspalten läßt, wurde die Substanz bei 90°C im Hochvakuum erhitzt. Im Rückstand blieb ein dunkelgrünes Pulver der Zusammensetzung $Cl_3(NPh_3)Ta{\equiv}N\text{-}NPh_3$ (s. 2.2.2.3) zurück. Versuche, 2b kristallin zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

Abb. 12 : Infrarotspektrum von $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$.

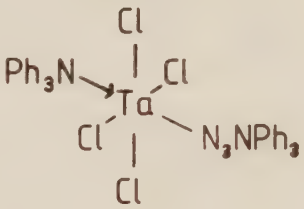


Im Schwingungsspektrum von 2b, das im Bereich von 200 - 3000 cm^{-1} wiedergegeben ist, erscheint die asymmetrische Azidvalenzschwingung als starke Bande bei 2140 cm^{-1} (mit einer Schulter bei 2118 cm^{-1}, m). Sie liegt aber im Gegensatz zu 2a nur um 5 cm^{-1} niedriger als beim $TaCl_4N_3$. Die Banden des Triphenylaminliganden sind um 4 - 9 cm^{-1} gegenüber den Schwingungen des freien Liganden verschoben, wie dies schon bei 2a der Fall war. Die Ta-Cl-Valenzschwingung erscheint als starke, breite Bande bei 300 cm^{-1}. Die Frage, ob hier ein Staudinger-Addukt $Cl_4(NPh_3)TaN_3NPh_3$ vorliegt, kann nicht beantwortet werden. Aufgrund der voluminösen Triphenylaminliganden können für 2b plausible Strukturvorschläge gemacht werden, die in Abb. 13 dargestellt sind. Vorschlag 1 sieht eine Kombination von NPh_3-Komplex und TaN_3NPh_3-Staudinger-Addukt vor. Vorschlag 2 geht von einem Bis-Triphenylaminkomplex mit einem zentralen Tantalatom mit Koordinationszahl 7 aus.

Abb. 13 : Strukturvorschläge für $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$.



1



2

Vorschlag 2 entspricht dem erwarteten Komplex. Dagegen spricht, daß die Azidvalenzschwingung nur geringfügig gegenüber $TaCl_4N_3$ verschoben ist, und es gelten die Argumente gegen ein Staudinger-Addukt, die unter 2.2.3 zusammengefaßt sind. Aus sterischen Gründen ist bei Vorschlag 2 eine trans-Anordnung zu erwarten. Dadurch befindet sich die Azidgruppe in cis-Position zum NPh_3-Liganden. Bei einer trans-Anordnung von NPh_3 und N_3^- würde die kovalente Ta-N-Bindung geschwächt, was zu einer Erniedrigung der Azidfrequenz führen könnte, wie dies z.B. beim ionischen NaN_3 mit 2025 cm^{-1} und 2115 cm^{-1} der Fall ist. Dabei ist aber fraglich, ob NPh_3 einen stärkerer Transeffekt als Cl^- ausübt. Da die Azidfrequenz von 2b nur geringfügig gegenüber $TaCl_4N_3$ verschoben ist, könnte tatsächlich ein bis-Triphenylamin-Addukt vorliegen.

2.2.2.3 Erhitzen von $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ im Hochvakuum. Bildung von $Cl_3(NPh_3)Ta{\equiv}N\text{-}NPh_3$ (?) ≡ 1c

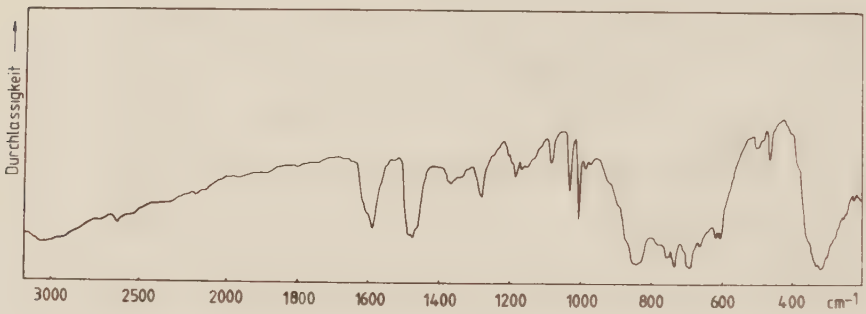
$Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ zersetzt sich beim Erhitzen auf 90°C im Hochvakuum. Zurück bleibt - wie schon erwähnt - eine dunkelgrüne, amorphe Substanz, die an Luft unbegrenzt haltbar ist. Die Elementaranalyse ergibt, daß nach wie vor beide NPh_3-Liganden enthalten sind und beim Erhitzen zwei Stickstoffatome abgespalten werden. Der Verlust eines Chloratoms kann damit erklärt werden, daß eine Nitrenzwischenstufe ein Cl^- oxidiert hat.

Das Schwingungsspektrum von 2c läßt keine Rückschlüsse auf die Bindung der beiden NPh_3-Liganden zu, da keine Unterschiede zum freien Liganden vorhanden sind. Die starke Verminderung der Intensität der Azidvalenzschwingung bei 2140 cm^{-1} zeigt, daß der N_2-Verlust durch Zersetzung der Azidgruppe zustande gekommen ist. Nimmt man an, daß die Zerfallsreaktion über eine Nitrenzwischenstufe verläuft, so könnte die Zusammensetzung $Cl_3(NPh_3)Ta{\equiv}N\text{-}NPh_3$ sein.

2.2.2.4 Umsetzungen von $TaCl_5$ mit NPh_3 und Trimethylsilylazid in Toluol - Bildung von $TaCl_4 \cdot 0{,}6\ NPh_3$ ≡ $Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$ ≡ 1d.

Bei der Reaktion von Tantalpentachlorid und Triphenylamin in Toluol entsteht nach 20 h Reaktionszeit ein weißer Niederschlag von $TaCl_5 \cdot NPh_3$ (?), der nach Zugabe von Trimethylsilylazid schon nach wenigen Minuten verschwindet. Gleichzeitig bildet sich eine grauschwarze, kristalline Substanz der

Abb. 14 : Schwingungsspektrum von "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$" in KBr aufgenommen.



Zusammensetzung $TaCl_4 \cdot 0{,}6\ NPh_3$. Der ungewöhnlich rasche Reaktionsverlauf bei Zugabe von Me_3SiN_3 und das Fehlen einer Azidbande im Schwingungsspektrum sprechen für einen noch ungeklärten Reaktionsverlauf.

Während sich die Schwingungen von komplex gebundenem NPh_3 bei den bisher erwähnten Beispielen nur unwesentlich vom freien Amin unterscheiden, treten im Infrarotspektrum von 2d (Abb. 14) starke Abweichungen auf, die in Tab. 10 durch (*) gekennzeichnet sind.

Eine chemische Veränderung der NPh_3-Gruppe kann ausgeschlossen werden, da nach der Zersetzung von 2d durch ethanolische KOH das NPh_3 unverändert zurückgewonnen wurde. Eine sehr starke Schwingung bei 842 cm^{-1}, die durch ihre charakteristische Form hervorsticht, kann nicht zugeordnet werden, da unbekannt ist, worauf die starken Veränderungen der Schwingungen des Triphenylaminliganden beruhen. Dies gilt auch für die sehr starken Schwingungen bei 1476, 736, 664 cm^{-1}

Tab. 10 : Vergleich der Schwingungsspektren von "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$" und Triphenylamin.

2d			NPh_3			2d			NPh_3	
[cm^{-1}]	Int		[cm^{-1}]	Int		[cm^{-1}]	Int		[cm^{-1}]	Int
1590	sst		1590	sst		1006	st	**	1000	sw
-	-	**	1490	sst		986	st		980	sw
1476	sst	**	-	-		842	sst, breit	**	833	sw
1370	sw		-	-		756	sst		752	sst
-	-	**	1332	m		736	sst	**	-	-
-	-	**	1318	m		691	sst		699	sst
1279	sw	**	1281	sst		664	sst	**	-	-
1186	sw		1176	m		621	st		625	st
1166	sw		1157	sw		607	st		616	st
1085	sw		1078	m		503	ssw	**	503 sst, 515 sw	
1029	m		1030	m		466	sw	**	435 sw, 409 sw	

und für einige Banden, die bei NPh_3 sehr schwach, bei 2d aber sehr stark auftreten.

2.2.2.4.1 Strukturvorschlag für $TaCl_4 \cdot 0{,}6\ NPh_3$.

Die gefundene Zusammensetzung $TaCl_4 \cdot 0{,}6\ NPh_3$ (kgV $\hat{=}$ $Ta_5Cl_{20}(NPh_3)_3$) weist ein ungünstiges Ta/NPh_3-Verhältnis von 5:3 auf. Der Mangel an koordinierender Base kann ausgeglichen werden, wenn man annimmt, daß 2b aus "$NPh_3 \cdot [TaCl_4]_n \cdot NPh_3$" - Bausteinen zusammengesetzt ist. Bei diesem Modell nimmt das Ta/NPh_3 - Verhältnis mit n zu ($Ta/NPh_3(n)$ = 0,5; 1; 1,5 < 5/3 (gef.) < 2; ....). Es erfordert eine gerade Zahl von NPh_3-Gruppen. Daher ist es sinnvoll, die Formel auf $Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$ zu verdoppeln.

Für das Ta/N-Verhältnis von 5/3 gibt es nur passende Lösungen, wenn man zwei unterschiedliche Bausteine Ta'_mL_2 und Ta'_nL_2 annimmt (Ta' = $TaCl_4$, L = NPh_3 und n, m = Anzahl der $TaCl_4$ - Kettenglieder). Das Problem läßt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$1 \times Ta'_m(NPh_3)_2 + 2 \times Ta'_n(NPh_3)_2 = Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$$

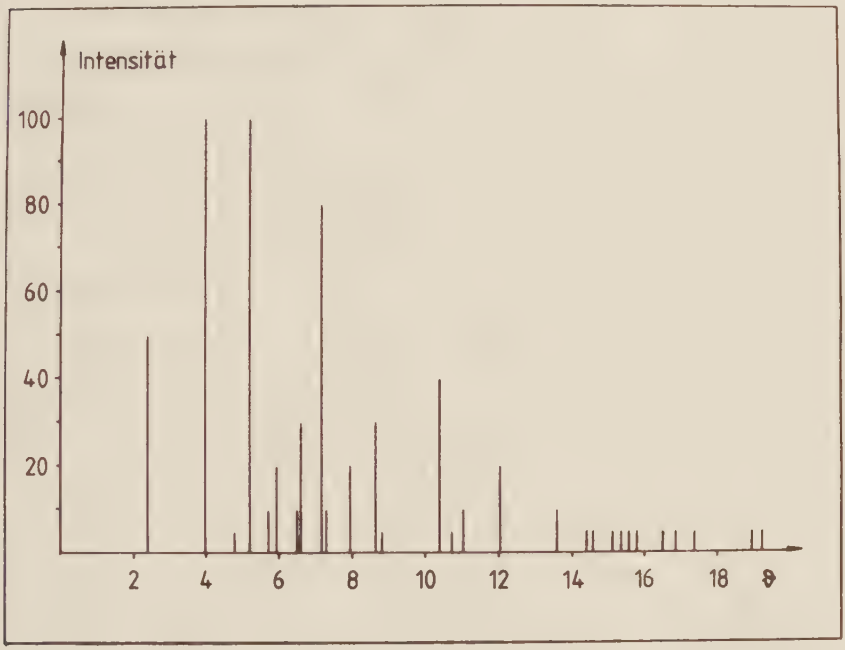
Die vier Kombinationen (m,n) = (2,4), (4,3), (6,2), und (8,1) sind die Lösungen der obigen Gleichung. Dabei treten bis zu acht Kettenglieder auf.

Mit $TaCl_4 \cdot 0{,}6\ NPh_3$ vergleichbar sind Verbindungen wie $NbCl_4 \cdot 0{,}9\ NEt_3$, $NbBr_4 \cdot 0{,}3\ NEt_3$ und $NbI_4 \cdot 0{,}1\ NEt_3$, die von T.M. Brown u. G.S. Newton [43] durch Reaktion der Niobtetrahalogenide mit Triethylamin erhalten wurden. Sie weisen möglicherweise Nb-Nb-Kontakte auf, wie das diamagnetische Verhalten und Elektronenspektren nahelegen. Entsprechende Untersuchungen bei 2d liegen nicht vor.

2.2.2.4.2 GUINIER - Pulveraufnahme von "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$".

Bei 2d handelt es sich um eine feinkristalline Substanz. In Abb. 15 ist das GUINIER - Pulverdiagramm von "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$" wiedergegeben. Die Reflexe lassen sich mit den Gitterkonstanten a = 1475,4 pm, b = 1776,0 pm, c = 967,6 pm und $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ rhombisch indizieren. Die Kristalle sind für Einkristalluntersuchungen zu klein.

Abb. 15 : GUINIER - Pulverdiagramm von "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$".



2.2.2.5 Umsetzung von $TaCl_5$ mit Triphenylamin und Me_3SiN_3 in n-Heptan - Bildung von "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$".

Bei der Umsetzung von $TaCl_5$ mit Triphenylamin in n-Heptan bildet sich nach 70 h ein brauner, einheitlicher Niederschlag. Im Gegensatz zur Umsetzung in Toluol verläuft die anschließende Reaktion mit Me_3SiN_3 nur langsam. Dabei entsteht eine dunkelgrüne Substanz, die extrem feuchtigkeitsempfindlich ist und sich an Luft augenblicklich gelb färbt.

Die Lage der asymmetrischen Azidvalenzschwingung ist identisch mit $\nu_{as}(N_3)$ von $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$. Dies steht aber im Widerspruch zur Stickstoffanalyse, die nur etwa 20% Azid gemäß $\approx TaCl_4(N_3)_{0,2}\cdot NPh_3$ zuläßt. Um dieses Problem mit dem Programm EAP (s. 3.8) zu bearbeiten, muß die stickstoffarme Begleitsubstanz modellmäßig erfaßt werden. Da Ta(IV)-Verbindungen im allgemeinen stark feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich sind, bietet sich "$TaCl_4\cdot NPh_3$" als Modellsubstanz an. Die Berechnung zeigt (s. Tab. 11), daß der NPh_3-Gehalt etwas zu niedrig gewählt ist. Eine minimale Abweichung zu den Analysenwerten ergibt sich für $TaCl_4(NPh_3)_{1,3357} \approx TaCl_4(NPh_3)_{1,\overline{3}} \hat{=} Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$.
In Tabelle 11 sind die berechneten und gefundenen Werte gegenüber gestellt:

Tab. 11 : Berechnete Werte für $TaCl_4\cdot NPh_3$ und $TaCl_4(NPh_3)_{1,3357}$.

Analyse	$TaCl_4(NPh_3)_{1,3357}$	$TaCl_4\cdot NPh_3$
C : 43,88	44,40	38,01
H : 2,92	3,10	2,66
N : 3,65	2,88	2,47
Cl: 20,84	21,88	24,96

Für die weitere Berechnung wird der gerundete Wert $TaCl_4(NPh_3)_{1,\overline{3}}$ eingesetzt. Aufgrund des Schwingungsspektrums von 2e (Abb. 16) kann es sich bei der Azidkomponente um $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ handeln, da die asymmetrische Azidvalenzschwingung bei 2140 cm^{-1} st und 2116 m erscheint und mit den Werten von 2b (2118 m, 2140 st) übereinstimmt. Durch Einbeziehung von 2b in die Berechnung stimmen die

Tab. 12 : Vergleich der Schwinungsspektren von NPh_3, "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$" und "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$".

$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$		$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$		NPh_3	
[cm^{-1}]	Int	[cm^{-1}]	Int	[cm^{-1}]	Int
1476	sst	1475	st	-	-
1370	sw	1368	ssw	-	-
-	-	1331	m	1318	st
-	-	1316	sw	1332	st
1006	st	1003	m	1000	ssw
-	-	926	sw	-	
-	-	897	m	-	-
842	sst	836	m	833	sw
-	-	897	m	-	-
736	sst	738	sst	-	-
664	sst	665	m	-	-
466	sw	483	sw	-	-
-	-	463	sw	-	-
321	sst	321	sst	Ta-Cl-Valenz-	
332	st	324	st	schwingungen	

Abk. : ssw = sehr schwach, sw = schwach, m = mittel, st = stark und sst = sehr stark.

ermittelten Werte gut mit den Analysenwerten überein.

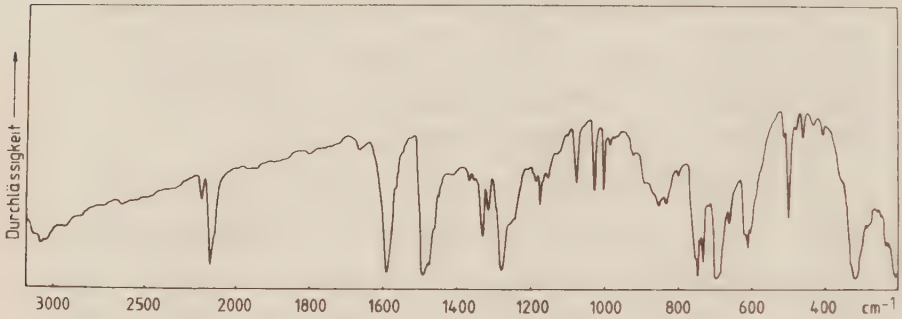
Man erhält als Zusammensetzung :

$$3 \times TaCl_4(NPh_3)_{1,\overline{3}} + 3 \times 0{,}054\ Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$$

$$\underline{Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4 + 0{,}162\ Cl_4(NPh_3)_2TaN_3}.$$

Das ermittelte "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$" muß wie das "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$ in Ta'_mL_2 und Ta'_nL_2-Bausteine zerlegt werden, um das Ta/NPh_3-Verhältnis von 3/4 zu beschreiben (Ta'=$TaCl_4$, L=NPh_3 und

Abb. 16 : Infrarotspektrum von "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$" aufgenommen in KBr (mit $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ verunreinigt).



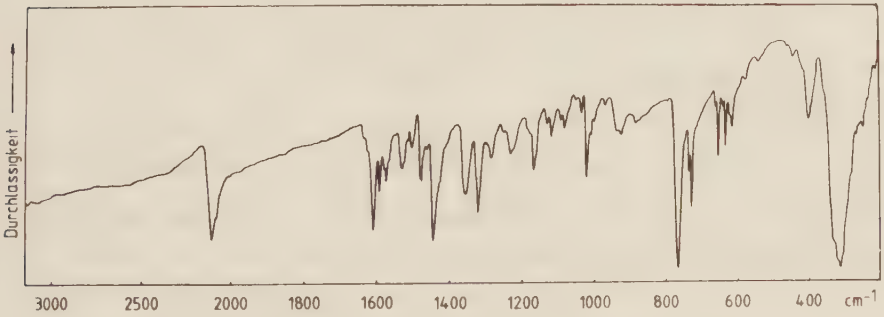
n,m = Anzahl der $TaCl_4$-Einheiten). "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$" läßt sich damit in $NPh_3 \cdot TaCl_4 \cdot NPh_3$ und $NPh_3 \cdot (TaCl_4)_2 \cdot NPh_3$ zerlegen. Trifft diese Überlegung zu, dann müßten im Infrarotspektrum von 2e (Abb. 16) Schwingungen erscheinen, die mit denen von 2d vergleichbar sind. Aus Tab. 12 wird ersichtlich, daß dies zutrifft.

Die auffällige Ähnlichkeit stützt die Annahme, daß es sich bei 2d und 2e um Verbindungen handeln könnte, die aus $NPh_3 \cdot (TaCl_4)_n \cdot NPh_3$-Einheiten aufgebaut sind. Ungeklärt wäre dann, wodurch die rasche Reduktion von Ta(V) nach Ta(IV) hervorgerufen würde, da bei den vorausgehenden Umsetzungen weder NPh_3, Me_3SiN_3 noch das Lösungsmittel reduzierend wirkten. NPh_3 könnte jedoch in Frage kommen, wenn man berücksichtigt, daß aliphatische Amine durchaus in Lage sind Ta(V) in Lösung zu reduzieren.

2.2.2.6 Umsetzungen von $TaCl_5$ mit 2,2'Bipyridin und Trimethylsilylazid - Bildung von $TaCl_4N_3$·bpy.

Um zu zeigen, daß auch komplex gebundene tertiäre Amine wie 2,2'Bipyridin eine Verschiebung der asymmetrischen Azidvalenzschwingung nach tieferer Wellenzahl bewirken, wurde $TaCl_4N_3$·bpy hergestellt. Bei Zugabe von Me_3SiN_3 zu $TaCl_5$ und bpy entsteht $TaCl_4N_3$·bpy das noch erhebliche Mengen an unumgesetztem $TaCl_5$·bpy (?) enthält. Trotz einer starken Azidbande im Infrarotspektrum (Abb. 17) war der Stickstoffgehalt viel niedriger als erwartet.

Abb. 17 : Infrarotspektrum von $TaCl_4N_3$·bpy aufgenommen in KBr (vermutlich mit $TaCl_5$·bpy verunreinigt).



Die Auswertung der Elementaranalyse mit dem Programm EAP [s. 3.8] ergibt, daß es sich um ein Gemisch von 1 Mol $TaCl_4N_3$·2,2'bpy und 2,37 Mol $TaCl_5$·bpy handeln muß. Wie aus Tab. 13 hervorgeht, bewirkt das komplex gebundene 2,2'Bipy eine Erniedrigung der asymmetrischen Azidvalenzschwingung von 2145 cm^{-1} nach 2110 cm^{-1}. Dies entspricht

Tab. 13 : Vergleich der Azidschwingungen von $TaCl_4N_3$, $TaCl_4N_3 \cdot bpy$, "$TaCl_4N_3NPh_3$" und $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$.

$TaCl_4N_3$ [35]		$TaCl_4N_3 \cdot bpy$		"$TaCl_4N_3NPh_3$"		$Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$		Zuordnung
[cm^{-1}]	Int	[cm^{-1}]	Int	[cm^{-1}]	Int	[cm^{-1}]	Int	
2180	m	-	-	2165	ssw	-	-	
2145	sst	-	-	2135	st	2140	st	$\nu_{as}(N_3)$
-	-	2109	st	2110	st	2110	m	
-	-	2081	st, Sch	-	-	-	-	
1210	st-m	-	-	-	-	-	-	$\nu_s(N_3)$
1172	m	1168	st	-	-	1170	sw	
700	st	-	-	-	-	-	-	
555	st	-	-	-	-	-	-	
440	st	442	ssw	-	-	-	-	
390	m	390	sw	-	-	-	-	

Abk.: ssw=sehr schwach, sw=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark und ν=Valenzschwingung

den Verschiebungen, die bei dem Staudinger-Addukt $TaCl_4N_3PPh_3$ und "$TaCl_4N_3NPh_3$" beobachtet wird. Daher kann der Verschiebungseffekt nach tieferer Wellenzahl nicht spezifisch für das vermutete N_3NPh_3-Staudinger-Addukt sein.

2.2.2.7 Bildet Triphenylamin mit Tantaltetrachloridazid ein $TaCl_4N_3NPh_3$-Staudinger-Addukt?

Besondere Bedeutung wurde der Reaktion von $TaCl_4N_3$ mit NPh_3 beigemessen. Die Erwartung, daß dabei ein stabiles $Cl_4Ta{=}\bar{N}^{\alpha}{-}\bar{N}^{\beta}{=}\bar{N}^{\gamma}{-}NPh_3$ entsteht, stützte sich darauf, daß eine N^{β}-N^{γ}-Eliminierung durch die maximale Vierbindigkeit des Triphenylaminstickstoffatoms auszuschließen ist (vgl. 2.2).

Tab. 14 : Verschiebung der asymmetrischen Azidvalenzschwingung nach tieferer Wellenzahl.

Verbindung	Lage der $\nu_{as}(N_3)$ [cm^{-1}]		Verschiebung [cm^{-1}]
$TaCl_4N_3$ [35]	2180 m	2145 st	Bezugsfrequenz: $\nu_{as}(N_3)$=2145 cm^{-1}
$TaCl_4N_3PPh_3$ [10]	2122 m	2110 st	** 23/35 **
"$TaCl_4N_3NPh_3$" [10](2a)	2135 m	2110 st	** 10/35 **
$Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ (2b)	2140 st	2118 m	** 5/27 **
"$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$" mit 2b verunreinigt?	2140 st	2016 st,Sch	** 5/29 **
$TaCl_4N_3 \cdot NEt_3$?	2110 sw	-	** 35 **
$TaCl_4N_3 \cdot bpy$	2110 st	2070 m,Sch	** 35/75 **
$NbCl_4N_3$	2175 sst	-	Bezugsfrequenz: $\nu_{as}(N_3)$=2175 cm^{-1}
$NbOCl_2N_3 \cdot bpy$	2117 m	2084 sst	** 58/91 **
$NbOCl_2N_3 \cdot NPh_3$	2130 sst		** 45 **

Abk.: ssw=sehr schwach, sw=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark, ν=Valenzschwingung.

Die beim $TaCl_4N_3PPh_3$-Zwischenkomplex beobachtete Verschiebung nach tieferer Wellenzahl tritt auch beim "$TaCl_4N_3NPh_3$"-Addukt auf. Dies wurde zunächst als Kriterium für das Vorliegen eines (N_3NPh_3)-Staudinger-Adduktes gesehen. Die beobachteten Verschiebungen nach tieferer Wellenzahl sind in Tab. 14 zusammengestellt. Ein entscheidendes Gegenargu-

ment ergibt sich aus der Lage der asymmetrischen Azidvalenzschwingung von $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ und $TaCl_4N_3 \cdot bpy$, die beide größere Verschiebungen nach tieferer Wellenzahl aufweisen (s. Tab. 14). Sie zeigen, daß auch komplex gebundene tertiäre Amine eine Verschiebung der Azidschwingung bewirken. Damit verliert der einzige Hinweis auf ein Staudinger-Addukt an Aussagekraft.

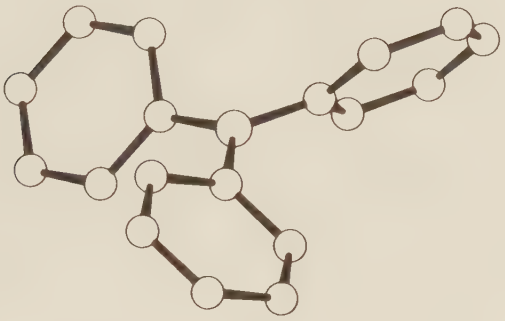
Ein weiterer Einwand folgt aus der geringen Basizität des Triphenylamins: Während das Hydrochlorid des Triphenylamins nicht existiert, läßt sich das $NH_3 \cdot HF$-Addukt aus ethanolischer, rauchender HF darstellen [44]. Das blaßgrüne Präparat kann einige Tage über konz. H_2SO_4 aufbewahrt werden. An Luft hydrolysiert es sofort unter Freisetzung der Base und HF.

Da vermutet wurde, daß das NPh_3-Molekül eben gebaut ist, wurde eine Röntgenstrukturanalyse begonnen.

Tab. 15 : Kristalldaten von Triphenylamin. Standardabweichungen in Klammern.

diese Arbeit	Sobolev, Belsky, Romm Chernikova u. Guryanova [45]
a = 1566,7 pm	a = 1565,55(5)
b = 2225,8 pm	b = 2225,7(7)
c = 1580,6 pm	c = 1580,7(5)
β = 91,07°	β = 91,04(2)°
Raumgruppe C2/c, Cc	Raumgruppe Cc
Z = 8/16	Z = 16
ρ_x = 1.18 g cm^{-3}	ρ_x = 1.18 g cm^{-3}

Abb. 18 : Molekülstruktur von NPh_3. Die Atomkoordinaten stammen von Molekül A, [l.c. [45], S. 968]. Die isotropen Temperaturparameter für die graphische Darstellung entsprechen nicht den Originalwerten.



Auf eine Strukturaufklärung wurde jedoch verzichtet, da dieselbe Struktur inzwischen von einer russischen Arbeitsgruppe publiziert wurde.

Die mit dem Vierkreisdiffraktometer [24] vermessenen Gitterkonstanten von NPh_3 sind mit den entsprechenden Werten von A.N. Sobolev, V.K Belsky, I.P. Romm, N.Yu. Chernikova und E.N. Guryanova [45], die kürzlich die Kristallstruktur von NPh_3 bestimmt haben, in Tab. 15 aufgeführt. Die Molekülstruktur ist in Abb. 18 wiedergegeben. Es zeigt, daß eine fast ebene C_3N-Einheit vorliegt. Der Mittelwert der N-C-Abstände und der C-N-C-Winkel betragen 141,9(6) pm und 119,6(7)°. Die Ringe sind zwischen 37,0 und 50,5° (Mittelwert 44(5)°) gegen die NC_3-Ebene verdreht. Bei den homologen Triarylverbindungen nimmt der Winkel C-X-C in

der Reihenfolge C-N-C = 119,6° > C-P-C = 103° > C-As-C = 100,0° > C-Sb-C (Tolyl) = 97,3° > C-Bi-C = 94,0° ab.
Der Charakter des freien Elektronenpaares reicht von p^2 über $(sp^3)^2$ bis s^2. Da die C_3N-Einheit sp^2 hybridisiert vorliegt, steht fest, daß NPh_3 im Gegensatz zum PPh_3 kein verfügbares freies Elektronenpaar besitzt und daher ein analoges (N_3NPh_3)-Staudinger-Addukt äußerst unwahrscheinlich ist.
Die analoge Umsetzung mit dem stark basischen Triethylamin führt zur Reduktion des $TaCl_5$ unter Bildung uneinheitlicher Zersetzungsprodukte.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

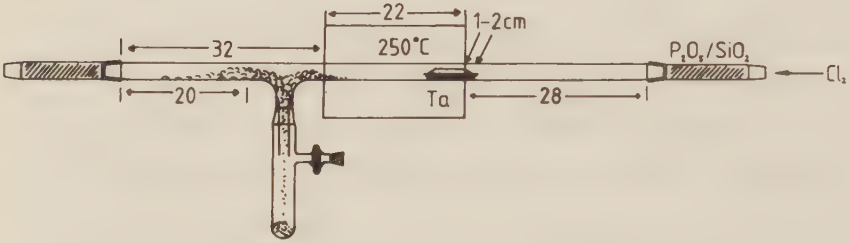
3.1 Allgemeines

Da die verwendeten Metallhalogenide und der überwiegende Teil der Reaktionsprodukte stark hydrolyseempfindlich waren, wurde stets unter Stickstoff gearbeitet (Schlenk-Techniken). Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch noch einmal über einem geeigneten Trockenmittel destilliert. Sämtliche Glasgeräte wurden im Hochvakuum oder im trockenen N_2-Strom ausgeheizt. Der Stickstoff wurde zur Trocknung über P_4O_{10} und zur Entfernung restlicher Sauerstoffspuren über BTS-Katalysatoren geleitet.

3.2 Ausgangsverbindungen

$TaCl_5$ [46], abgeänderte Vorschrift. Die Chlorierung des Ta-Pulvers erfolgt in einem speziellen Reaktionsrohr (Abb.19). Zur Beseitigung von Oxidspuren wird nacheinander mit N_2, H_2 und wieder N_2 für kurze Zeit bei 400-500°C erhitzt. Die Chlorierung wird bei 250°C Ofentemperatur durchgeführt. Nach einer Startphase verläuft die Reaktion bei 250-280°C exotherm. Durch die Abmeßungen [cm], die in Abb.19 eingezeichnet sind, wird erreicht, daß sich das $TaCl_5$ im Bereich des Abfüllstutzens anhäuft. Mit einem Vibrator werden durch Berühren der Glaswand an einer geeigneten Stelle wandernde Längswellen erzeugt, die die Kristallmasse zur Aufbewahrung in ein Schlenkrohr befördern.

Abb. 19 : Reaktionsapparatur zur Darstellung von $TaCl_5$



$NbOCl_3$ [34]. In ein dickwandiges Bombenrohr mit 3 mm Wandstärke, dessen Volumen zuvor experimentell bestimmt wird, gibt man 45 % der theoretisch benötigten Menge an CCl_4 zum Nb_2O_5. Die CCl_4-Menge muß so bemessen sein, daß bei 350°C ein Druck von annähernd 15 kp/cm^2 entsteht. Die Temperatur wird 48 Stunden auf 350°C gehalten und anschließend um etwa 100°C/h gesenkt. Dabei kristallisiert das Nioboxidtrichlorid an den kälteren Enden des Bombenrohres gut getrennt vom Nb_2O_5-Rückstand. Das Bombenrohr wird nach dem Ausfrieren des Phosgens unter Schutzgas geöffnet. Weiße, stark verfilzte Kristallnadeln, stark hydrolyseempfindlich.

O-Methylhydroxylamin NH_2OCH_3 [14]. 8 g O-Methylhydroxylaminhydrochlorid der Fa. Fluka werden mit 10 g Kaliumhydroxid, das in 10 ml Wasser gelöst ist, versetzt. Das Amin wird über heiße KOH-Plätzchen destilliert, um die Feuchtigkeit zu absorbieren. Es wird dann über Kaliumhydroxid getrocknet und erneut destilliert. Kp. 49-50°C bei 759 Torr. Ausbeute 87 %.

Abb. 20 Kapillare von 0,1-0,2 mm Durchmesser zum Einleiten eines mit NH_2OCH_3 gesättigten N_2-Stromes. Die Kapillare kann evakuiert werden. K=Kapillare, H=Verbindungshülse(PVC) und V=Verbindungsstück.

Sättigung eines Stickstoffstromes mit NH_2OCH_3.

In einem 50 ml Kolben werden 510 mg $NH_2OCH_3 \cdot HCl$ mit flüssigem Stickstoff tiefgefroren. Dazu werden 10 ml konzentrierte KOH gegeben. Das Gemisch wird erwärmt, bis das gebildete NH_2OCH_3 zu sieden beginnt. Der Stickstoffstrom wird so geregelt, daß beim Einleiten in die Reaktionslösung die sich bildenden NH_2OCH_3-Nebel etwa 3 cm darüber stehen. Das Kapillarende (Abb. 20) wird dabei einige Millimeter in die Reaktionslösung eingetaucht. Die Beseitigung von Feuchtigkeitsspuren erfolgt über ein dazwischen geschaltenes KOH-Trockenrohr.

$(Me_3Si)_2NOCH_3$ [17]. Die Silylierung erfolgt nach O. SMREKAR u. U. WANNAGAT [17] nach folgender Gleichung:

$$2\ Me_3SiCl + H_2NOCH_3 + 2\ NEt_3 \longrightarrow \begin{matrix} Me_3Si \\ Me_3Si \end{matrix}\!\!>\!N\,OCH_3 + 2\ NEt_3 \cdot HCl$$

Dabei wirkt das stark basische Triethylamin in Gegenwart von Trimethylchlorsilan als Chlorwasserstoffakzeptor und ermöglicht die Substitution von H^+ gegen Me_3Si^+ beim NH_2OCH_3.

Darstellung von $(Me_3Si)_2NOCH_3$. 0,5 Mol Triethylamin und

0,5 Mol Trimethylchlorsilan werden zu einer Lösung von 13,1 ml O-Methylhydroxylamin in 200 ml Petrolether 40/60 zugetropft. Der sich in schwach exothermer Reaktion bildende $NEt_3 \cdot HCl$-Niederschlag wird nach kurzem Rückflußerhitzen über eine große Fritte abgetrennt. Das Lösungsmittel des Filtrats wird über eine große Vigreuxkolonne abgezogen und der Rückstand über eine Drehbandkolonne destilliert.

$TaCl_4N_3$ [35, 47, 48]. Darstellung nach A. SCHMITT [48]. $TaCl_5$ und NaN_3 werden im Molverhältnis 1 : 0,55 in 1,2 Dichlorethan aufgeschlämmt und bei Raumtemperatur 10 bis 15 Stunden gerührt. Das unlösliche $NaTaCl_6$ wird abgefrittet und die $TaCl_4N_3$-Lösung direkt für die Folgereaktionen eingesetzt.

Natriumazid.NaN_3 (Fa. MERCK) wurde im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Trimethylsilylazid (Fa. MERCK) wurde über Molekularsieb 3A°, das zuvor bei 350°C im Hochvakuum aktiviert wurde, aufbewahrt und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Triphenlamin und 2,2'Bipyridin (Fa. FLUKA puriss.) wurden im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.3 Darstellungsmethoden

3.3.1 $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$. Für die Darstellung des $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ gibt es zwei Möglichkeiten. Bei der ersten sind keine für

die Röntgenstrukturanalyse brauchbaren Kristalle zu erwarten, während die zweite speziell für die Züchtung von Einkristallen auch in größeren Mengen geeignet ist.

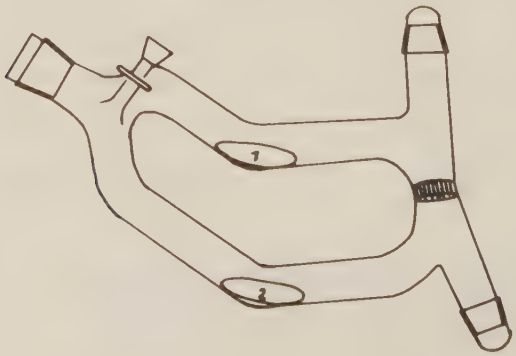
3.3.1.1 Darstellung mit NH_2OCH_3. In einem U-förmigen Reaktionsgefäß, dessen Schenkel durch eine G2-Fritte getrennt sind, wird ein Schenkel mit einer Lösung von 716 mg (2 mmol) $TaCl_5$ in 40 ml 1,2 Dichlorethan gefüllt und mit flüssigem Stickstoff rasch ausgefroren. In den anderen Schenkel wird anschließend eine Lösung von 937 mg (6 mmol) bpy und 317 µl (6 mmol) NH_2OCH_3 [14] gegeben und ebenfalls rasch mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Die gefrorenen Reaktionslösungen werden langsam aufgetaut. Nach einigen Tagen bilden sich auf beiden Seiten des U-Rohres an den Gefäßwänden rote Kristalle, die mit großen Mengen an weißem $NH_2OCH_3 \cdot HCl$ vermischt sind. Bleibt die Kristallisation aus, so wird das Reaktionsgefäß bei -25°C aufbewahrt, bis das 2,2'bpy ausgefallen ist. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur lösen sich die bpy-Kristalle wieder auf. Nach einiger Zeit beginnt das $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ auszukristallisieren. Zum Abtrennen der Kristalle vom $NH_2OCH_3 \cdot HCl$ wird das Gemenge in ein Uhrglas gegeben, mehrfach mit kleinen Mengen Aceton versetzt und dekantiert. Die in Aceton unlöslichen, roten Kristalle des Methoxynitrenkomplexes setzen sich am Boden des Uhrglases ab. Sie sind ca. 15 - 30 min an trockener Luft unzersetzt haltbar.

Analysen:

berechnet:	C 27,04	H 2,27	N 8,60	Cl 21,77
gefunden:	C 25,55	H 2,12	N 8,26	Cl 23,44

3.3.1.2 Darstellung mit $(Me_3Si)_2NOCH_3$: 537 mg (1,5 mmol) Tantalpentachlorid werden in ein Knie der Reaktionsapparatur gegeben, die in Abb. 20 dargestellt ist. Dazu werden 25 ml zuvor frisch destilliertes 1,2 Dichlorethan gegeben und das $TaCl_5$ in der Wärme aufgelöst. In das andere Knie werden eine Lösung von 234 mg (1,5 mmol) 2,2'bpy und 376 µl (1,65 mmol) Bis(trimethylsilyl)-O-methylhydroxylamin (D_4^{20} = 0,840 g/cm^{-3}) in 1,2 Dichlorethan gegeben. Durch vorsichtiges Drehen des Gefäßes wird erreicht, daß zunächst die $TaCl_5$-Lösung bis zur G4-Fritte fließt. Einige Minuten später wird die andere Lösung ebenfalls bis zur Fritte bewegt, so daß nun beide Lösungen über die Fritte miteinander Kontakt haben. Nach dreitägiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird das Gefäß für weitere drei Tage bei -25°C aufbewahrt; beim Erwärmen auf Raumtemperatur lösen sich die gebildeten 2,2'bpy-Kristalle auf (notwendig für die Kristallisation des Methoxynitrenkomplexes).

Abb. 20 : Reaktionsgefäß zur Darstellung von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ mit $(Me_3Si)_2NOCH_3$.
Lösung 1 : $TaCl_5$ in 1,2 Dichlorethan.
Lösung 2 : $(Me_3Si)_2NOCH_3$ + bpy in 1,2 Dichlorethan.



Nach vierzehntägiger, erschütterungsfreier Lagerung (sonst Bildung von vielen, sehr kleinen Kristallen) entstehen auf beiden Seiten des Gefäßes rote, rautenförmige Einkristalle von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$.

Analysen :

berechnet : C 27,04 H 2,27 N 8,60 Cl 21,77

gefunden : C 28,81 H 2,57 N 8,85 Cl 23,13

3.3.2 $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3{\cdot}4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$. Eine feinpulverisierte Mischung aus 716 mg (2 mmol) $TaCl_5$ und 937 mg (6 mmol) 2,2'bpy wird mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Dazu werden 50 ml zuvor über P_2O_5 frisch destilliertes 1,2 Dichlorethan zugetropft und die Reaktionsmischung langsam auf -60° erwärmt. Über ein KOH-Trockenrohr wird ein mit NH_2OCH_3 gesättigter Stickstoffstrom (s.3.2) durch eine Kapillare von 0,1 bis 0,2 mm Innendurchmesser (Abb. 19) in die Reaktionsmischung eingeleitet. Nach 15 min bildet sich ein gelber, mikrokristalliner Niederschlag von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3{\cdot}4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$.
Die unbekannte Molzahl x an $NH_2OCH_3{\cdot}HCl$ wurde mit dem Programm EAP [s. 3.8] bestimmt. Es berechnet die Standardabweichung S(x) zwischen Analysenwerten und berechneten Werten und sucht das Minimum von S(x) auf :

$$S(x) = \pm \sqrt{1/4\{(C_{gef.}-C_{ber.}(x))^2 + (H_{gef.}-H_{ber.}(x))^2 + \ldots\ (N_{gef.}-N_{ber.}(x))^2 + (Cl_{gef.}-Cl_{ber.}(x))^2\}}$$

S(x) stellt ein Maß für die Übereinstimmung mit den Analysenwerten dar. Bei 1b wurde ein minimaler Wert mit

S(4,38 [Mol]) = ± 1,24 % erhalten. Bei 1c [s.3.3.3] lag das Minimum bei S(4,31 [Mol]) = ± 0,82 %.

Analysen:

berechnet: C 21,62 H 4,40 N 12,10 Cl 30,62

gefunden: C 20,68 H 3,77 N 10,21 Cl 30,94

3.3.3 $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$. Die Reaktion wird wie unter 3.3.2 durchgeführt, jedoch wird die Reaktionsmischung auf -40°C erwärmt und dann N_2/NH_2OCH_3 ohne weitere Kühlung eingeleitet. Neben 1,2 Dichlorethan sind auch CH_2Cl_2 und C_4H_9Cl als Lösungsmittel geeignet, während in Toluol $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ neben $NH_2OCH_3 \cdot HCl$ entsteht (GUINIER-Aufnahme). Orangegelbe, mikrokristalline Nädelchen der Zusammensetzung $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$. Gehalt an $NH_2OCH_3 \cdot HCl$ wird mit Hilfe des Programms EAP [s. 3.8] ermittelt.

Analysen:

berechnet: C 21,67 H 4,38 N 12,07 Cl 30,55

gefunden: C 21,52 H 4,19 N 10,70 Cl 31,04

3.3.4 $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$. 430 mg (2 mmol) $NbOCl_3$ werden mit 40 ml CH_2Cl_2 und 8 ml Methylacetat versetzt. Nacheinander werden 360 mg (2 mmol) $NaSO_3Ph$, 156 mg (2,4 mmol) NaN_3 und 312 mg (2 mmol) bpy zugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Filtrat der Reaktionslösung wird dann mit 10 ml Cyclohexan versetzt, der sich bildende Niederschlag abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet. Stark hydrolyseempfindliches gelbweises Pulver. Beim trockenen Erhitzen

treten weiße Nebel auf, eine Verpuffung findet nicht statt.

Analysen:

bezogen auf $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$:

berechnet: C 31,77 H 2,13 N 18,53 Cl 18,76

gefunden: C 54,31 H 6,44 N 12,01 Cl 14,85

bezogen auf $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ + 2,87 Mol Cyclohexan

berechnet: C 52,77 H 6,91 N 11,30 Cl 11,44

gefunden: C 54,31 H 6,44 N 12,01 Cl 14,85

Eine Erklärung für die starke Abweichung der für $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ berechneten Werte kann mit Hilfe des Programms EAP (3.8) gegeben werden. Da mit Cyclohexan gefällt wurde, und die berechneten C,H-Werte viel zu tief liegen, kann als Verunreinigung x-Mol Cyclohexan angenommen werden. Die minimale Abweichung wird erreicht, wenn x = 2,87 wird (S(x) = ± 1,71%).

3.3.5 $NbOCl_2N_3 \cdot NPh_3$. 645 mg (3 mmol) $NbOCl_3$ [34] werden in 43 ml Methylacetat aufgelöst. Dazu werden nacheinander 540 mg (3 mmol) $NaSO_3Ph$, 195 mg (3 mmol) NaN_3 und 1,472 g (6 mmol) NPh_3 gegeben und solange bei 0°C gerührt, bis sich die unlöslichen Bestandteile klar absetzen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Methylacetat gewaschen. Weißliches, thermisch beständiges Pulver, das noch $NaSO_3Ph$ und NaCl enthält. Eine Abtrennung des Azides vom unlöslichen Rückstand ist nicht möglich, da die Azidgruppe dabei abgespalten wird. Die Analysenwerte erlauben keine Rückschlüsse auf die Zusammensetzung.

3.3.6 "$TaCl_4N_3NPh_3$". Zu einer Lösung von 730 mg (2 mmol) $TaCl_5$ in 1,2 Dichlorethan werden 490 mg NPh_3 zugetropft und zehn Stunden bei 0°C gerührt. Die tiefschwarze Lösung wird zur Trockene eingeengt. Es entsteht ein schwarzroter Niederschlag, der beim Öffnen des Reaktionskolben unter Austoßung rotbrauner Nebel verpuffen kann. Da $TaCl_4N_3$ selbst thermisch stabil ist, muß ein Triphenylaminkomplex, vermutlich $Cl_4(NPh_3)TaN_3$ oder $TaCl_4N_3NPh_3$, vorgelegen haben. Analysendaten liegen nicht vor, da auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde.
Nach der Vorschrift von H. Bezler [10] wird die $TaCl_4N_3$-Lösung zu der NPh_3-Lösung zugetropft, also umgekehrte Reihenfolge. Dabei entsteht ein roter Niederschlag wechselnder Zusammensetzung, der hier nicht auftritt. Aus den oben genannten Gründen liegen keine Analysendaten vor.

3.3.7 $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$. Ein Gemisch aus 967 mg (2,7 mmol) $TaCl_5$ und 1,325 g (5,4 mmol) Triphenylamin wird mit 40 ml frisch über P_4O_{10} destilliertem Methylenchlorid versetzt und neun Stunden gerührt. Der $TaCl_5$-Bodenkörper geht dabei in Lösung. Zu dieser Lösung werden bei 0°C 365 µl (2,7 mmol) Trimethylsilylazid zugegeben und mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Zur Entfernung des sich bildenden Trimethylchlorsilans wird die Reaktionslösung währenddessen langsam durch Einkondensieren in eine Kühlfalle bis zur Trockene eingeengt. Schwarze, röntgenamorphe Substanz mit graphitähnlichem Aussehen. Die Zersetzung an Luft ist charakteristisch. Im Mikroskop erkennt man nach 15 bis 20 Minuten kleine Bezirke, die grün schimmern.

Analysen:

berechnet: C 50,55 H 3,54 N 8,19 Cl 16,58

gefunden: C 52,63 H 4,17 N 7,77 Cl 15,35

3.3.8 $Cl_3(NPh_3)Ta{\equiv}N\text{-}NPh_3$ (?). 100 mg $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ werden in eine explosionsgeschützte Sublimationsapparatur gebracht. Im Hochvakuum wird die Temperatur innerhalb zwei Stunden auf 90°C erhöht. Am Kühlfinger scheiden sich winzige Mengen einer weißen Substanz ab - vermutlich Triphenylamin. Als Sublimationsrückstand verbleibt eine dunkelgrüne Substanz der Zusammensetzung $Cl_3(NPh_3)Ta(NNPh_3)$, die an Luft unbegrenzt haltbar ist.

Analysen:

berechnet: C 54,60 H 3,82 N 5,30 Cl 13,43

gefunden: C 54,49 H 4,81 N 5,19 Cl 11,90

3.3.9 "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$". Ein Gemisch von 967 mg (2,7 mmol) $TaCl_5$ und 1,325 g (5,4 mmol) NPh_3 werden mit 30 ml Toluol versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt, bis sich ein einheitlicher, weißer Niederschlag gebildet hat. Nach Zugabe von 360 µl (2,7 mmol) Trimethylsilylazid verschwindet der Niederschlag in weniger als drei Minuten. Gleichzeitig fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus, der sich nur wenig von der tiefschwarzen Lösung abhebt. Nach dem Abfritten wird mit wenig Toluol gewaschen. Grauschwarze, winzige Kristalle, stark hydrolyseempfindlich.

Analysen:

berechnet: C 27,60 H 1,93 N 1,79 Cl 30,18

gefunden: C 27,59 H 2,13 N 1,79 Cl 29,60

bezogen auf $TaCl_4 \cdot 0{,}6073\ NPh_3$:

berechnet: C 27,84 H 1,95 N 1,80 Cl 30,06

gefunden: C 27,59 H 2,13 N 1,79 Cl 29,60

S(0,6073) = ± 0,276%

3.3.10 "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$". Eine Mischung aus 1,70 g (4,75 mmol) $TaCl_5$ und 2,33 g (9,5 mmol) Triphenylamin werden in 60 ml n-Heptan etwa 100 h gerührt, bis sich der kristalline $TaCl_5$-Bodenkörper in einen ockerbraunen, "weichen" Niederschlag verwandelt hat. Dazu werden bei 0°C 625 µl Trimethylsilylazid gegeben und acht Stunden gerührt. Zur Entfernung des sich bildenden Trimethylchlorsilan wird währenddessen ein Teil des Lösungsvolumens über eine Kühlfalle langsam eingeengt. Der dunkelgrüne Niederschlag wird abgefrittet und mit wenig n-Heptan gewaschen. Dunkelgrünes, extrem luftempfindliches Substanzgemisch, das vermutlich aus 1 Mol "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$" und 0,162 Mol $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ besteht.

Analysen (Lösungsweg):

$TaCl_4(NPh_3)$:

berechnet: C 38,06 H 2,66 N 2,47 Cl 24,96

$TaCl_4(NPh_3)_{1,3357} \approx$ "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$":

berechnet: C 44,40 H 3,10 N 2,88 Cl 21,80

$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4 + 0{,}162\ Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$:

berechnet: C 44,76 H 3,13 N 3,13 Cl 21,47

gefunden: C 43,88 H 2,92 N 3,65 Cl 20,84

3.3.11 $TaCl_4N_3 \cdot bpy$. Zu einer Mischung von 1,43 g (4 mmol) $TaCl_5$ und 625 mg (4mmol) bpy werden bei -60°C 50 ml 1,2 Dichlorethan zugetropft und mehrere Stunden gerührt. Nach Zugabe von 535 µl (4 mmol) Me_3SiN_3 bei -40°C wird auf Raumtemperatur erwärmt und mehrere Stunden gerührt. Zur Entfernung des gebildeten Trimethylchlorsilans wird ein Teil der Reaktionslösung langsam in eine Kühlfalle einkondensiert. Nach dem Abfritten des Rückstandes bleibt ein bräunliches, stark hydrolyseempfindliches Pulver zurück, das wahrscheinlich größere Mengen an unumgesetztem $TaCl_5 \cdot NPh_3$? enthält.

Analysen:

bezogen auf $TaCl_4N_3 \cdot bpy$:

berechnet: C 23,06 H 1,55 N 13,44 Cl 27,22

bezogen auf 1 Mol $TaCl_4N_3 \cdot bpy$ + 2,37 Mol $TaCl_5 \cdot bpy$

berechnet: C 23,26 H 1,56 N 7,84 Cl 32,29

gefunden: C 24,00 H 1,56 N 7,19 Cl 31,54

3.3.12 Versuchte Darstellung von Li_2NOCH_3. Umsetzung von NH_2OCH_3 mit Butyllithium ergibt Lithiummethylat. Zu einer Lösung von 2,11 ml NH_2OCH_3 in 20 ml Petrolether werden 47 ml 1,7 m Butyllithiumlösung in n-Hexan bei -60°C zugetropft und auf 0°C erwärmt. Der sich bildende Niederschlag wird abgefrittet unt mit wenig Petrolether gewaschen. Bei dem Niederschlag handelt es sich um $LiOCH_3$, das vermutlich noch geringe Mengen an Lithiumbutylamin enthält, wie die Auswertung mit EAP (s. 3.8) zeigt.

Analysen:

bezogen auf $LiOCH_3$:

berechnet: C 31,63 H 7,96 N 0,00

bezogen auf $LiOCH_3$ und 0,037 Mol $LiHNC_4H_9$:

berechnet: C 33,70 H 8,31 N 1,27

gefunden: C 33,93 H 8,56 N 0,86

3.4 Analysenmethoden.

Chloranalyse:

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurden die Substanzen nach SCHÖNINGER [49] aufgeschlossen und mit $Hg[ClO_4]_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert.

Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen.

Die Bestimmung des Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

3.5 Physikalisch-chemische Untersuchungen

IR- und FIR-Schwingungsspektren.

Die Infrarotspektren wurden im Bereich von 200 bis 4000 cm^{-1} mit einem Beckman IR 12 Gitterspektrometer, sowie einem Gitter-Infrarot-Spektrometer 597 der Firma PERKIN ELMER aufgenommen. da die meisten Substanzen stark feuchtigkeitsempfindlich waren, wurde das KBr zuvor im Hochvakuum ausgeheitzt, mit den Substanzen unter Schutzgas verrieben und mit einem etwa gleichstarken, reinen KBr-Preßling im Vergleichsstrahl aufgenommen.

Die FIR-Spektren wurden auf einem INFRARED FOURIER Spektro-

meter IFS 114c der Firma BRUKER aufgenommen. Die Substanzen wurden als Polyethylenpreßlinge vermessen.

3.6 Massenspektren.

Zur Aufnahme der Massenspektren von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ diente das Spektrometer MAI 711A der Firma VARIAN. Die Probeneingabe erfolgte direkt bzw. durch FD. In beiden Fällen konnten nur Bruchstücke des Bipyridinliganden nachgewiesen werden.

3.7 Röntgenaufnahmen.

3.7.1 GUINIER-Aufnahmen

Die GUINIER-Pulveraufnahmen wurden mit einer Guinier-Kamera, Modell FR 552, der Firma ENRAF-NONIUS ($Cu_{k\alpha}$-Strahlung, λ=154,051 pm, Quarzmonochromator) aufgenommen.

3.7.2 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen.

Die BÜRGER-Aufnahmen wurden mit dem RECIPROCAL LATTICE EXPLORER der Firma STOE und der BÜRGER-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS durchgeführt. Zur Vermessung der Einkristallintensitäten diente ein automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS [24].

3.7.3 Guinier-Röntgendiagramme.

Tab. 16 : Reflexabfolge und Indizierung von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$. Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 1558 ± 0,3 pm, b = 1515,9 ± 0,3 pm, c = 1414,2 ± 0,3 pm und β = 122,78 ± 0,03° zugrunde.

Fortsetzung Tab 16.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h	k	l
80	764,33	0,01016	0,01033	0	2	0
80	676,43	0,01296	0,01330	2	0	0
100	645,73	0,01423	0,01412	1	1	1
1	552,06	0,01947	0,01937	0	1	2
90	506,34	0,02314	0,02325	0	3	0
80	491,85	0,02453	0,02458	3	1	-1
5	475,89	0,02620	0,02657	1	3	0
30	466,81	0,02972	0,02994	3	0	0
20	415,38	0,03439	0,03481	1	3	1
5	381,41	0,04078	0,04035	0	1	-3
70	363,44	0,04491	0,04480	1	4	-1
-	-	0,04491	0,04502	4	1	-3
2	344,49	0,04999	0,05005	2	3	-3
1	342,27	0,05064	0,05074	2	4	-1
-	-	0,05064	0,05067	2	1	-4
20	322,55	0,05365	0,05335	1	4	-2
1	323,38	0,05674	0,05661	2	2	2
-	-	0,05674	0,05660	3	2	1
-	-	0,05674	0,05687	1	1	-4
5	311,69	0,06107	0,06089	4	3	-2
-	-	0,06107	0,06102	0	3	-3
20	302,95	0,06465	0,06448	4	3	-1
-	-	0,06465	0,06457	0	5	0
-	-	0,06465	0,06462	1	2	-4
1	298,01	0,06681	0,06691	2	4	1
-	-	0,06681	0,06712	5	0	-1

Fortsetzung Tab. 16.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h	k	l
-	-	0,06681	0,06715	0	0	4
1	287,43	0,07182	0,07178	3	3	-4
5	281,44	0,07492	0,07535	2	0	3
20	269,95	0,08410	0,08133	3	2	2
-	-	0,08410	0,08136	0	5	2
30	263,03	0,08575	0,08574	5	1	0
-	-	0,08575	0,08568	2	2	3
2	250,91	0,09424	0,09451	3	5	0
-	-	0,09424	0,09425	3	3	2
5	249,79	0,09508	0,09562	1	4	-4
20	245,47	0,09846	0,09856	2	2	3
-	-	0,09846	0,09835	1	2	-5

Tab. 17 : Reflexabfolge von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\,[NH_3OCH_3^+]Cl^-$.

I [%]	4•Theta	Theta	$\sin\vartheta$	$\sin^2\vartheta$	d [pm]
40	15,94	3,985	0,06950	0,00483	1108,36
80	21,12	5,280	0,09202	0,00847	837,02
60	24,73	6,182	0,10770	0,01160	715,21
70	26,33	6,582	0,11463	0,01314	671,93
5	29,18	7,295	0,12698	0,01612	606,60
100	31,35	7,837	0,13636	0,01860	564,85
80	32,10	8,025	0,13961	0,01949	551,74
60	33,97	8,492	0,14768	0,02181	521,57
10	34,55	8,637	0,15018	0,02255	512,88

Fortsetzung Tab. 17:

I [%]	4·Theta	Theta	sin ϑ	$\sin^2\vartheta$	d [pm]
40	15,94	3,985	0,06950	0,00483	1108,36
80	21,12	5,280	0,09202	0,00847	837,02
60	24,73	6,182	0,10770	0,01160	715,21
70	26,33	6,582	0,11463	0,01314	671,93
5	29,18	7,295	0,12698	0,01612	606,60
100	31,35	7,837	0,13636	0,01860	564,85
80	32,10	8,025	0,13961	0,01949	551,74
60	33,97	8,492	0,14768	0,02181	521,57
10	34,55	8,637	0,15018	0,2255	512,88
80	35,31	8,827	0,15346	0,02355	501,93
30	37,82	9,455	0,16427	0,02699	468,89
1	39,46	9,865	0,17133	0,02935	449,58
50	40,47	10,117	0,17567	0,03086	438,47
1	41,40	10,350	0,17966	0,03227	428,73
1	42,32	10,580	0,18361	0,03371	419,51
1	45,69	11,422	0,19804	0,03922	388,93
20	49,19	11,547	0,20018	0,04007	384,78
90	46,80	11,700	0,20279	0,04112	379,83
5	53,85	13,462	0,23281	0,05420	330,85
5	54,30	13,575	0,23472	0,05509	328,16
1	58,24	14,560	0,25139	0,06311	306,39
30	63,95	15,987	0,27543	0,07586	279,66
40	64,81	16,202	0,27903	0,07786	276,04
30	66,81	16,702	0,28740	0,08260	268,01
30	68,03	17,007	0,29250	0,08555	263,34
20	68,60	17,150	0,29487	0,08695	261,20

Fortsetzung Tab. 17:

I [%]	4•Theta	Theta	sin ϑ	$\sin^2\vartheta$	d [pm]
30	69,40	17,350	0,29821	0,08893	258,29
10	71,32	17,830	0,30619	0,09375	251,56
5	72,24	18,060	0,31001	0,09611	248,46
10	73,38	18,345	0,31473	0,09906	244,73
5	75,41	18,852	0,32313	0,10441	238,37
5	76,09	19,022	0,32594	0,10624	236,32
20	79,77	19,942	0,34108	0,11633	225,83
5	83,16	20,790	0,35494	0,12599	217,01
5	86,80	21,700	0,36975	0,13671	208,32
5	88,63	22,157	0,37715	0,14225	204,23
5	90,58	22,645	0,38502	0,14824	200,06
5	91,93	22,982	0,39045	0,15245	197,27
5	93,46	23,365	0,39659	0,15728	194,22
5	94,76	23,69	0,40179	0,16143	191,71
5	96,93	24,232	0,41044	0,16846	187,67
5	97,90	24,475	0,41430	0,17164	185,92

Tab. 18 : Reflexfolge von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$.

I [%]	4•Theta	Theta	sinϑ	$\sin^2\vartheta$	d [pm]
5	19,76	4,940	0,08612	0,00742	894,48
10	23,19	5,798	0,10102	0,01021	762,53
10	23,99	5,998	0,10450	0,01315	737,19
70	26,34	6,586	0,11469	0,01315	671,67

Fortsetzung Tab. 18:

I [%]	4·Theta	Theta	sin ϑ	$\sin^2\vartheta$	d [pm]
50	27,56	6,891	0,11998	0,01439	642,07
5	33,97	8,494	0,14770	0,02182	521,57
10	37,46	9,364	0,16270	0,02647	473,35
20	39,62	9,904	0,17200	0,02958	447,78
60	41,46	10,364	0,17990	0,03237	428,11
10	42,22	10,554	0,18316	0,03355	420,49
10	48,23	12,057	0,20888	0,04363	368,73
10	49,54	12,385	0,21447	0,04600	359,13
100	52,22	13,055	0,22588	0,05102	340,99
80	53,74	13,435	0,23234	0,05398	331,52
60	54,93	13,732	0,23739	0,05635	324,47
10	55,51	13,877	0,23984	0,05753	321,14
80	56,97	14,242	0,24602	0,06053	313,08
20	57,97	14,492	0,25025	0,06263	307,79
60	63,40	15,850	0,27312	0,07460	282,02
10	65,51	16,378	0,28197	0,07951	273,17
20	67,52	16,880	0,29038	0,08432	265,27
20	75,96	18,991	0,32542	0,10590	236,71
10	80,45	20,114	0,34388	0,11826	224,00

Tab. 19 : Relexfolge von $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$.

I [%]	4·Theta	Theta	sinϑ	sin$^2\vartheta$	d [pm]
50	38,76	9,689	0,16830	0,02832	457,67
55	38,99	9,746	0,16929	0,02866	455,00
60	48,39	12,097	0,20957	0,04392	367,54
50	49,35	12,337	0,21366	0,04565	360,50
70	49,57	12,392	0,21460	0,04605	358,92
50	52,27	13,067	0,22608	0,05111	340,69
30	52,44	13,109	0,22681	0,05144	339,61
30	54,90	13,726	0,23728	0,05630	324,62
100	57,95	14,488	0,25018	0,06259	307,88
100	58,19	14,548	0,25119	0,06310	306,64
2	61,63	15,408	0,26568	0,07059	289,92
5	62,91	15,727	0,27106	0,07347	284,16
100	76,86	19,215	0,32911	0,10831	234,04
90	77,13	19,282	0,33022	0,10905	233,25
5	78,77	19,692	0,33696	0,11355	228,59
5	79,17	19,792	0,33861	0,11465	227,48
90	81,82	20,454	0,34946	0,12212	220,42
1	92,41	23,102	0,39237	0,15396	196,31
1	92,61	23,152	0,39317	0,15459	195,91
5	100,05	25,013	0,42283	0,17878	182,17
20	117,30	29,325	0,48977	0,23987	157,27
5	117,80	29,450	0,49167	0,24174	156,66
10	120,26	30,065	0,50098	0,25098	153,75
15	120,74	30,185	0,50279	0,25280	153,20
1	130,79	32,698	0,54021	0,29183	142,58
1	131,34	32,835	0,54223	0,29401	142,05

Tab. 20 : Reflexabfolge und rhombische Indizierung von $Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$. Den berechneten $\sin^2\vartheta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 1475,4 pm, b = 1776,0 pm und c = 967,6 pm zugrunde.

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h	k	l
50	1474,2	0,00273	0,00272	1	0	0
100	883,8	0,00760	0,00751	0	2	0
5	736,6	0.01094	0,01094	1	1	1
-	-	0,01094	0,01088	2	0	0
100	678,9	0,01287	0,01275	2	1	0
10	618,4	0,01551	-		-	
20	594,5	0,01681	0,01658	1	2	1
-	-	0,01681	0,01690	0	3	0
10	543,6	0,02007	0,01962	1	3	0
10	535,0	0,02069	-		-	
5	530,1	0,02111	-		-	
80	492,1	0,02450	0,02448	3	0	0
10	484,9	0,02523	0,02538	0	0	2
30	444,9	0,02997	0,02998	1	1	2
-	-	0,02997	0,03005	0	4	0
30	409,0	0,03547	0,03561	1	2	2
5	401,6	0,03678	0,03639	0	4	1
-	-	0,03678	0,03626	2	0	2
30	342,0	0,05072	0,04986	3	0	2
5	331,2	0,05410	0,05453	3	4	0
10	321,9	0,05726	0,05711	0	0	3
20	295,8	0,06782	0,06799	2	0	3
10	262,7	0,08594	0,08489	2	3	3

Fortsetzung Tab. 20 :

I [%]	d [pm]	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h	k	l
5	248,5	0,09611	0,09681	3	5	2
5	245,8	0,09823	0,09821	2	4	3
-	-	0,09823	0,09849	3	3	3
5	240,1	0,10290	0,10340	0	1	4
-	-	0,10290	0,10425	1	0	4
5	237,1	0,10556	0,10613	1	1	4
5	233,7	0,10867	0,10904	0	2	4
5	230,6	0,11159	0,11176	1	2	4
-	-	0,11159	0,11164	3	4	3
5	227,4	0,11477	0,11494	2	5	3
5	217,8	0,12503	0,12601	3	0	4
5	213,7	0,12986	0,12931	2	3	4
5	190,3	0,16378	0,16323	1	1	5
5	188,5	0,16703	0,16615	0	2	5

3.8 Verwendete Rechenprogramme.

Im Verlauf der Arbeit wurden folgende Rechenprogramme benutzt:

GUINIER — Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen von A. KROGMANN Karlsruhe 1967.

VISSER — Automatisches Indizierungsprogramm nach P.M. DE WOLFF [50] von J.W. VISSER [51].

SDP — "Structure Determinations Package" der Firma ENRAF-NONIUS

ORTEP FORTRAN-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen, C.K. JOHNSON, Oak Ridge National Laboratory Tenesse 1965, bearbeitet von E. ELBRACHTER, P. C. HAEGELE, H. KREIBOHM und N. KRIER, Ulm-Wiblingen 1973.

Die Rechnungen wurden auf der Rechenanlage TR 440 der Fa. TELEFUNKEN des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt. Die Strukturbestimmungen mit dem Programmsystem SDP erfolgten auf einer PDP 11/60 der Firma DEC.
Alle mit dem Programm ORTEP angefertigten Zeichnungen wurden mit Hilfe eines "INTELLIGENT GRAPHICS TERMINAL" mit angeschlossenem Plotter der Firma HEWLETT PACKARD Modell 2467 A auf der Rechenanlage PDP 11/60 erstellt.

Das Programm EAP (Elementaranalyse-Programm) ist so aufgebaut, daß es als praktische Hilfe bei der Auswertung von Elementaranalysen dient. Darüber hinaus berechnet es stets die Standardabweichung zwischen gefundenen und berechneten Werten. Bei bekannter oder vermuteter Verunreinigung (z.B Ausgangsverbindungen etc.) eignet es sich auch zur quantitativen Bestimmung des Begleitstoffes. Die Beschreibung des Programms EAP wurde gesondert abgeheftet und kann bei

Professor Dr. Joachim Strähle
Institut für Anorganische Chemie
Auf der Morgenstelle 18
7400 Tübingen 1

eingesehen werden.

3.9 F_o - F_c - Tabelle.

In der Tab. 21 sind die aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o den berechneten Werten F_c von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ gegenübergestellt.
Den einzelnen Berechnungen liegen die Atomformfaktoren nach CROMER und MANN [52] zugrunde.

Die Tabelle wurde gesondert abgeheftet und kann bei

Professor Dr. Joachim Strähle
Institut für Anorganische Chemie I
Auf der Morgenstelle 18
7400 Tübingen 1

eingesehen werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-71514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD - 51576 , der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthese und die Eigenschaften von Methoxynitrenkomplexen des Tantals untersucht. Je nach Versuchsbedingungen bilden sich bei der Reaktion von $TaCl_5$ mit O-Methylhydroxylamin in Gegenwart von 2,2'bpy drei Verbindungen, die die Methoxynitrengruppierung $NOCH_3^{2-}$ aufweisen: $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$, $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ und $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$. Die Synthese der roten, rautenförmigen Einkristalle des $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ gelingt bei der diffusionskontrollierten Umsetzung von $TaCl_5$ mit Bistrimethylsilyl-O-methylamin und bpy in 1,2 Dichlorethan. Die Strukturaufklärung dieses Komplexes ermöglichte auch Rückschlüsse auf die beiden anderen Verbindungen.

$Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten a = 1589 pm, b = 1516 pm und c = 1414 pm. β beträgt 122,8°. Die Kristallstruktur ist aus einkernigen Komplexen aufgebaut, in denen das zentrale Tantalatom verzerrt oktaedrische Koordination besitzt. In trans-Stellung zum Methoxynitrenliganden befindet sich ein N-Atom des Bipyridinliganden. Die Cl-Atome sind in äquatorialer Position zur Ta-N-π-Bindung angeordnet. Die Ta≡N-O-Gruppe ist mit 174,0° fast linear. Der Ta-N-Abstand beträgt 174,4 pm. Dies entspricht einer Ta-N-Dreifachbindung. Der Methoxynitrenligand bewirkt aufgrund der Ta-N-Dreifachbindung einen merklichen trans-Effekt. So ist der Abstand Ta-N11 = 229,9 pm deutlich länger als der Abstand Ta-N21 mit 222,9 pm. Im Infrarotspektrum erscheint bei 950 cm^{-1}

die sehr starke Ta-N-Valenzschwingung. Bei der heterogenen Reaktion von $TaCl_5$, bpy und NH_2OCH_3 bildet sich bei -60°C $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}38\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$, während sich oberhalb -40°C das orangegelbe $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3 \cdot 4{,}31\ [NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ bildet. Das $NH_3OCH_3^+$-Ion ist sofort an der sehr starken, breiten Bande zwischen 2550 und 3150 cm^{-1} zu erkennen. Die Ta-N-Valenzschwingung erscheint bei beiden Verbindungen bei 944 cm^{-1}. Sie bestätigt, daß Methoxynitrenkomplexe mit einer Ta-N-Dreifachbindung vorliegen. Eine sichere Unterscheidung der beiden Komplexe ist nur durch GUINIER-Pulveraufnahmen möglich. Daß es sich nicht um eine Mischung von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ und $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ handelt, zeigt der Vergleich mit den GUINIER-Pulverdiagrammen dieser Verbindungen, deren Beugungslinien in den Diagrammen der beiden $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$-haltigen Nitrenkomplexen fehlen. Vermutlich kann $[NH_3OCH_3^+]\ Cl^-$ auf unterschiedliche Weise in die Kristallstruktur von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$ eingebaut werden.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit den Umsetzungen von Metallchloriden des Niobs und Tantals mit NaN_3 oder Me_3SiN_3 in Gegenwart von Triphenylamin bzw. 2,2'Bipyridin. Diese waren von Interesse, da zum $MCl_4N_3PPh_3$-Staudinger-Addukt (M = Nb, Ta) analoge $MCl_4N_3NPh_3$-Addukte erwartet wurden, die aufgrund der maximalen Vierbindigkeit des NPh_3-Stickstoffes gegen den Zerfall unter N^{β}-N^{γ}-Eliminierung stabil sein sollten.

Die Synthese und Charakterisierung von $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ wurde durchgeführt. Die Substitution von Cl^- durch N_3^- gelang bei der Reaktion von $NbOCl_3 \cdot bpy$ mit Me_3SiN_3 nur spurenweise. Zur Einführung der Azidgruppe wurde daher ein Verfahren

entwickelt, bei dem zunächst ein Cl^- durch die Phenylsulfonatgruppe $PhSO_3^-$ ersetzt wird. Dieses wirkt vor allem bei der Verwendung von NaN_3 als gute Abgangsgruppe:

$$Nb\text{-}Cl + \underline{\underline{NaSO_3Ph}} \xrightarrow[-Cl^-]{} [NbOSO_2Ph] \xrightarrow{N_3^-} Nb\text{-}N_3 + \underline{\underline{NaSO_3Ph}}$$

$NaSO_3Ph$ geht aus der Reaktion unverändert hervor und katalysiert den Austausch von Cl^- gegen N_3^-.

Beim $NbOCl_2N_3 \cdot bpy$ handelt es sich um ein thermisch sehr stabiles Azid, das ohne Verpuffung trocken erhitzt werden kann. Die sehr starke Nb-O-Valenzschwingung bei 933 cm^{-1} zeigt, daß ein isolierter oktaedrischer Komplex vorliegt. Die Azidgruppe befindet sich wahrscheinlich in trans-Position zum bpy-Liganden, was sich in einer Verschiebung der asymmetrischen Azidvalenzschwingung gegenüber $NbCl_4N_3$ zeigen könnte, die bei 2117 cm^{-1} und 2084 cm^{-1} erscheint.

Das unter fast gleichen Bedingungen erhaltene $NbOCl_2N_3 \cdot NPh_3$ ist polymer aufgebaut. Dies beweist eine sehr starke, breite Schwingung bei 780 cm^{-1}, die für polymere Nb-O-Nb-Brücken typisch ist. Die asymmetrische Azidvalenzschwingung erscheint bei 2130 cm^{-1} und ist um 45 cm^{-1} nach tieferer Wellenzahl verschoben. Vermutlich liegen daher eindimensionale $O[NbCl_2N_3(NPh_3)O]_\infty$-Sauerstoff-verknüpfte Oktaeder vor.

Besonderes Interesse galt dem Triphenylamin-Addukt des $TaCl_4N_3$, da angenommen wurde, daß es sich um ein Staudinger-Addukt "$TaCl_4N_3NPh_3$" handelte. Dafür sprachen die Veschiebung der asymmetrischen Azidvalenzschingung gegenüber der von $TaCl_4N_3$ um 35 cm^{-1} nach tieferer Wellenzahl, wie dies schon beim $TaCl_4N_3PPh_3$-Zwischenkomplex der Fall ist. Versuche, kristalline Reinsubstanzen zu erhalten, schlugen fehl.

Daher wurde ein anderer Weg verfolgt. Zunächst wurde $TaCl_5$ mit einem Überschuß an Triphenylamin in Lösung gebracht. Letzteres hatte die Aufgabe, nach Zugabe von Me_3SiN_3 sofort mit dem vermuteten Reaktionsprodukt - $Cl_4(NPh_3)TaN_3$ - eine Staudinger-Reaktion zu erzwingen. Die Reaktion verlief lösungsmittelabhängig.

In Methylenchlorid entstand eine schwarze, röntgenamorphe Substanz mit graphitähnlichem Aussehen der Zusammensetzung $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$. Die beiden NPh_3-Liganden besetzen vermutlich die Spitzen einer pentagonalen Bipyramide. Dadurch befindet sich das Azidion in äquatorialer Lage. Die Azidschwingung erscheint bei 2140 cm^{-1} und ist um 5 cm^{-1} gegenüber $TaCl_4N_3$ verschoben. Beim Erhitzen von $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$ im Hochvakuum wird kein NPh_3 abgegeben, vielmehr zerfällt die Azidgruppe unter N_2-Abspaltung. Zurück bleibt eine dunkelgrüne, amorphe Substanz der Zusammensetzung $Cl_3(NPh_3)_2Ta(N)$, bei der es sich möglicherweise um $Cl_3(NPh_3)Ta{\equiv}N\text{-}NPh_3$ handelt.

Im Gegensatz zur Reaktion in CH_2Cl_2 verläuft die Umsetzung in Toluol völlig anders. Schon wenige Minuten nach Zugabe des Me_3SiN_3 bildet sich eine grauschwarze, kristalline Substanz der Zusammensetzung $TaCl_4 \cdot 0{,}6\ NPh_3$, die vermutlich als "$Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$" aufzufassen ist. Ein ähnliches Produkt tritt auf, wenn dieselbe Reaktion in n-Heptan durchgeführt wird. Dabei entsteht ein äußerst luftempfindliches Substanzgemisch aus "$Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$" und 0,16 Mol $Cl_4(NPh_3)_2TaN_3$. Das ungewöhnliche Ta:NPh_3-Verhältnis von 5:3 bzw. $1:1\frac{1}{3}$ kann nur über $NPh_3 \cdot (TaCl_4)_n \cdot NPh_3$-Bausteine erklärt werden, wobei sich $Ta_{10}Cl_{40}(NPh_3)_6$ aus 1 x n=2 und 2 x n=4 und $Ta_3Cl_{12}(NPh_3)_4$ aus 1 x n=1 und 1 x n=2 aufbauen

lassen. Schließlich wurde das $TaCl_4N_3 \cdot bpy$ dargestellt. Hierbei zeigt sich, daß auch komplex gebundene tertiäre Amine die Verschiebung der asymmetrischen Azidvalenzschwingung nach tieferer Wellenzahl hervorrufen. Die Erniedrigung der Azidfrequenz betrug wie beim "$TaCl_4N_3NPh_3$" 35 cm^{-1}. Um die Frage zu klären, ob NPh_3 ein basisches Elektronenpaar besitzt, wurde eine Röntgenstrukturanalyse begonnen, die jedoch abgebrochen wurde, da von einer anderen Arbeitsgruppe zwischenzeitlich die Struktur publiziert wurde. Danach handelt es sich beim NPh_3 um ein fast ebenes Molekül mit einem mittleren C-N-C-Winkel von 119,6°. Hieraus folgt, daß NPh_3 nur sehr geringe basische Eigenschaften aufweisen kann.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] W.A. NUGENT u. B.L. HAYMORE, Coord. Chem. Rev., 31, 123 (1980).

[2] K. DEHNICKE u. J. STRÄHLE, Angew. Chem., 93, 451 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20, 413 (1981).

[3] B.L. HAYMORE, E.A. MAATTA u. R.A.D. WENTWORTH, J. Am. Chem. Soc., 101, 2063 (1979).

[4] W.A.NUGENT u. R.L.HARLOW, Inorg. Chem., 18, 2030 (1979).

[5] E.K. VON GUSTORF u. R. WAGNER, Angew. Chem. Int. Ed., 10, 910 (1971).

[6] M. HÖRNER, Dissertation Tübingen 1985.

[7] J. STRÄHLE, Comments on Inorg. Chem., im Druck.

[8] W.A. NUGENT u. R.L. HARLOW, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 579 (1978).

[9] H. BEZLER u. J. STRÄHLE, Z. Naturf., 34b, 1199-1202 (1979).

[10] H. BEZLER, Dissertation Tübingen 1980.

[11] D.C. BRADLEY u. I.M. THOMAS, Can. J. Chem. 40, 1355 (1962).

[12] R.R. SCHROCK u. J.D. FELLMAN, J. Am. Chem. Soc., 100, 3359 (1978).

[13] F.A. COTTON u. W.T. HALL, Inorg. Chem., 17, 3525 (1978).

[14] L.W.JONES u. R.T. MAJOR, J. Am. Chem. Soc., 49, 1538 (1927).

[15] W. TRAUBE, H. OHLENDORF u. H. ZANDER, Ber. dtsch. chem. Ges., 53, 1478 (1920).

[16] V. MEYER u. A. JANNY, Ber. dtsch. chem. Ges., 15, 1324 (1882).

[17] O. SMREKAR u. U.WANNAGAT, Monatsh. Chem., 100, 760 (1969).

[18] A. WEISENBERGER, F. FASOLD u. H. BACH, J. pr., 2, 124 (1930).

[19] A.O. CHONG, K. OSHIMA u. K.B. SHARPLESS, J. Am. Chem. Soc. Chem., 3421-3425 (1977).

[20] W.A. NUGENT, R.L. HARLOW u. R.J. MCKINNEY, J. Am. Chem. Soc,. 101, 7265 (1979).

[21] H. BÜRGER, K. BUREZYK u. O. SMREKAR, Monatsh. Chem,. 100, 766-786 (1969).

[22] P.A. GIGUERE u. I.D. LIU, Can. J.Chem., 30, 948 (1950).

[23] M. DAVIES u. N.A. SPIERS, J. Chem. Soc., 3971 (1959).

[24] Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD-4, Firma ENRAF-NONIUS, Delft, NL.

[25] A.C.T. NORTH u. D.C. MATHEWS, Acta Cryst., A24, 351 (1968).

[26] SDP, Programmsystem zur Strukturanalyse von B.A. FRENZ u. Firma ENRAF-NONIUS.

[27] K.P. FRANK, J. STRÄHLE u. J. WEIDLEIN, Z. Naturf., 35b, 300 (1980).

[28] K. NAKAMOTO, Infraed and Raman Spektra of Inorganic and Coordination Compounds, New York 1977 / 3rd Edition.

[29] H. STAUDINGER u. J. MEYER, Helv. Chim. Acta, 2, 635 (1919); 4, 861 (1921).

[30] L. HORNER u. A. GROSS, Ann. Chem., 591, 117 (1955).

[31] H. BOCK u. M. SCHNÖLLER, Angew. Chem., 80, 667 (1968).

[32] J.E. LEFFLER u. R.D. TEMPLE, J. Am. Chem. Soc., 89, 5235 (1967).

[33] V. KATOVIĆ u. C. DJORDJEVIĆ, Inorg. Chem. 9, 1720-23 (1970).

[34] F. FAIRBROTHER, A.H. COWLEY u. N. SCOTT, J. LESS-COMMON Metalls, 1, 206-216 (1959).

[35] J. STRÄHLE, Z. anorg. allg. Chem., 405, 139-152 (1974).

[36] R. DÜBGEN, U. MÜLLER, F. WELLER U. K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem., 471, 89-101 (1980).

[37] M. KASPER u. D.R. BEREMAN, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 10, 443 (1974).

[38] U. MÜLLER, R. DÜBGEN u. K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem., 473, 115-124 (1981).

[39] P.K. VIJ, M.S. BHALLA u. R.K. MULTANI, J. chin. Chem. Soc. (Taipei), 25, 95-98 (1978).

[40] J.P.BURT, G.J. LEIGH u. L.D. HUGHES, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 793 (1981).

[41] C. DJORDJEVIĆ und V. KATOVIĆ, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1099 (1963).

[42] B. KAMENAR u. C.K. PROUT, Sastanak kemicana Hrvatske, Zagreb A2, 9 (1969).

[43] T.M. BROWN u. G.S. NEWTON, Inorg. Chem., 5, 1120 (1966).

[44] R.F. WEINLAND u. R.F. REISCHLE, Chem. Ber. 41, 3672 (1908).

[45] A.N. SOBOLEV, V.K. BELSKY, I.P. ROMM, N.Y. CHERNIKOVA u. E.N. GURYANOVA, Acta Cryst., C41, 967-971 (1985).

[46] G. Brauer, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, 2. Auflage. Band II, S. 1143, FERDINAND ENKE VERLAG, Stuttgart (1962).

[47] J. STRÄHLE u. K. DEHNICKE, Z. anorg. allg. Chem., 338, 287 (1965).

[48] A. SCHMIDT, Chem. Ber., 100, 3725 (1967).

[49] W. SCHÖNINGER, Microchim. Acta, 123 (1955).

[50] P.M. DE WOLFF, Acta Cryst., 10, 590 (1957).

[51] J.W.VISSER, J. Appl. Cryst., 2, 89 (1969).

[52] D.T. CROMER u. J.B. MANN, Acta Cryst., A24, 321 (1968).

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, M. Brendle, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, B. Haas,
G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, W. Hewers,
V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze,
E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Oberhammer, D. Oelkrug,
H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, A. Rieker,
W. Rüdorff , W. Rundel, V. Schurig, F.F. Seelig, H. Stegmann,
J. Strähle, H. Suhr, W. Viebahn , W. Voelter, W. Zeil.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

25.2.1953	geboren in Ingelfingen-Diebach Eltern: Sebastian und Alma Haug, geb. Baldauf.
25.5.1979	Heirat mit Elisabeth, geb. Baer.
17.6.1985	Geburt des Sohnes Felix.
Konfession	römisch-katholisch

Ausbildungsdaten:

1960-1965	Volksschulbesuch in Mühlhausen und Oberstetten.
1965-1973	Progymnasium Ochsenhausen und Wielandgymnasium Biberach, dort Abitur.
1973-1974	Ableistung des Grundwehrdienstes (W15).
1974-1982	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
16.8.1977	Vordiplom in Chemie
28.2.1982	Diplom in Chemie
Aug. 1981- Feb. 1982	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. J. Strähle "Umsetzungen von Niob(V)-oxidchlorid mit Natrium-N,N-diethyldithiocarbamat. Darstellung von Chlorobis-(N,N-diethyldithiocarbamato)niob(V)-oxid."
März 1982- Okt. 1985	Anfertigung der vorliegenden Dissertation "Umsetzungen von Metall(oxid)chloriden des Niobs und Tantals mit NaN_3 und Me_3SiN_3 in Gegenwart von 2,2'Bipyridin und Triphenylamin. Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von $Cl_3(bpy)Ta{\equiv}NOCH_3$" am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Joachim Strähle.
seit dem 1.5.1982	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.